

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS DOCTORAL

**Contribución al estudio de las propiedades térmicas de
carburos de uranio y nitruros de elementos de transición a
temperaturas elevadas**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

R. Méndez Peñalosa

Madrid, 2015



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

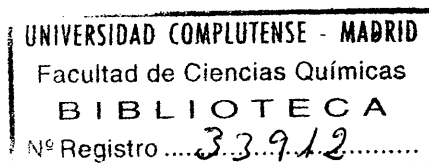


532235165X

T1
56.2
77

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES
TERMICAS DE CARBUROS DE URANIO Y NITRUROS
DE ELEMENTOS DE TRANSICION A TEMPERATURAS
ELEVADAS

por **R. Méndez Peñelose**



MEMORIA DE TESIS

Que se presenta en la
Facultad de Ciencias de
la Universidad de Madrid
para optar al título de:

Año 1967

Doctor en Química Industrial

A mi madre

Agradecimientos

El autor hace constar su agradecimiento a la FUNDACION DEL AMO de Los Angeles (California, E.E.U.U.) y a la JUNTA DE ENERGIA NUCLEAR de ESPAÑA por el apoyo recibido durante la realización de esta investigación

Asímismo agradece a la compañía americana ATOMICS INTERNATIONAL, División de la "North American Aviation" el permiso concedido para que la realización del trabajo experimental de esta tesis se desarrollara en los laboratorios de esta compañía en Canoga Park (California, E.E.U.U.) y contase con la subvención de sus contratos con la " United States Atomic Energy Commission ", contrato AT (11-1)-GEN-8 y con la "Advanced Research Project Agency, Propellant Chemistry Office" WPAFB, contrato 33 (657)-7136.

El autor se considera en deuda con el equipo de colaboradores pertenecientes al grupo de investigación de "Materiales a Altas Temperaturas" de Atomics International, por la ayuda prestada durante la utilización de los diversos equipos de medida, particularmente a J. Morreale, R.S. Carpenter, R. Finch y D. Posey; a R. Hahn por suministrar las probetas de UC; a P. Elkins por suministrar las dos probetas de U_2C_3 ; a D. Shoop por su ayuda en el laboratorio metalográfico; a W.L. Korst y K.T. Miller por sus medidas de difracción de rayos X en una

muestra de ZrN. También agradece profundamente al Dr. R. E. Taylor, jefe de laboratorio del referido grupo, bajo cuya supervisión directa se realizó el trabajo experimental de esta tesis, sus múltiples sugerencias durante el transcurso del mismo.

El autor quiere asimismo destacar la ayuda recibida por las diversas secciones de la Junta de Energía Nuclear, particularmente el Taller de la División de Metalurgia por el mecanizado de las probetas de ZrN para las medidas de su difusividad térmica y a la Sección de Espectroscopía de la División de Química por los análisis químicos en las probetas de ZrN investigadas.

Por último el agradecimiento sincero al Prof. Dr. D. José Luis Otero de la Gándara, Jefe de la División de Materiales de la J.E.N., por sus indicaciones en la corrección del manuscrito y por haber accedido a presentar esta investigación como tesis doctoral en la Universidad de Madrid.

I N D I C E

	Página
Lista de símbolos	ix
Lista de figuras	xi
Lista de tablas	xv
Resumen	xviii
Prólogo	xxii
1. Introducción	1
1.1 Carburos de Uranio	
1.1.1 Monocarburo de Uranio	1
1.1.2 Sesquicarburo de Uranio	3
1.2 Nitruros de elementos de transición	4
2. Revisión de la bibliografía	6
2.1 Carburos de Uranio	
2.1.1 Monocarburos de uranio: Dilatación térmica	6
2.1.2 Sesquicarburo de uranio: Dilatación térmica	12
2.2 Propiedades de nitruros de elementos de transición: Nitruro de Circonio	16
3. Plan de trabajo	26

	Página
3.1 Carburos de uranio: Estudio de su dilata - ción térmica lineal	25
3.1.1 Monocarburo de Uranio	
3.1.1.1 Fabricación de las probetas ..	26
3.1.1.2 Determinación experimental ...	26
A. Calibrado del equipo de - medida	27
B. Experiencias en probetas con contenido menor de - 4,8 % carbono	28
C. Experiencias en probetas con contenido igual ó su- perior al 4,8 % carbono ...	28
3.1.2 Sesquicarburo de Uranio	29
3.1.2.1 Fabricación de las probetas ..	29
3.1.2.2 Determinación experimental ...	29
3.2 Nitruro de circonio: Estudio de su conduc- tividad térmica	30
3.2.1 Fabricación de las probetas	30
3.2.2 Procedimiento de medidas	31
3.2.3 Interpretación de resultados	32
4. Fabricación de las probetas	34
4.1 Carburos de uranio	
4.1.1 Monocarburo de uranio	34
4.1.2 Sesquicarburo de uranio	35
4.2 Nitruro de circonio	38
4.2.1 Antecedentes	38

4.2.2 Caracterización de las probetas	42
4.2.2.1 Procedimiento experimental ...	42
4.2.2.2 Análisis químico	44
4.2.2.3 Constantes físicas	45
5. Dilatación térmica del monocarburo de uranio....	48
5.1 Procedimiento experimental y equipo	
5.1.1 Descripción del equipo de medida.....	48
5.1.2 Método de operación	54
5.2 Datos experimentales	55
5.2.1 Mezclas U-UC con contenido en carbono menor del 4,8 %	55
5.2.2 Mezclas UC-UC ₂ con contenido en car - bono mayor del 4,8 %	59
5.3 Discusión de los resultados	63
5.3.1 Efecto del contenido en carbono so - bre la dilatación térmica de mezclas U - UC	63
5.3.2 Efecto del contenido en carbono so - bre la dilatación térmica de mezclas UC - UC ₂	67
6. Dilatación térmica del sesquicarburo de uranio..	71
6.1 Procedimiento experimental y equipo	71
6.1.1 Descripción del equipo de medida	71
6.1.2 Método de operación	71
6.2 Datos experimentales	71

6.3 Discusión de los resultados	75
7. Conductividad térmica del nitruro de circonio:	
Método estacionario	80
7.1 Generalidades	80
7.2 Procedimiento experimental y equipo	81
7.2.1 Descripción del equipo de medida	81
7.2.2 Método de operación y análisis de datos	92
7.3 Datos experimentales	
7.3.1 Hierro ARMCO	97
7.3.2 Nitruro de circonio	99
8. Conductividad térmica del nitruro de circonio:	
Método transitorio	104
8.1 Generalidades	104
8.2 Teoría del método	105
8.3 Procedimiento experimental y equipo	106
8.4 Datos experimentales	111
8.4.1 Hierro ARMCO	111
8.4.2 Nitruro de circonio	114
9. Resistividad eléctrica del nitruro de circonio..	125
9.1 Generalidades	125

9.2 Procedimiento experimental y equipo	126
9.3 Datos experimentales	130
9.4 Discusión de los resultados	131
10. Discusión de la conductividad térmica del nitruro de circonio y otros compuestos refractarios de elementos de transición	
10.1 Introducción	135
10.2 Discusión de los datos experimentales obtenidos con el nitruro de circonio	135
10.2.1 Material utilizado	135
10.2.2 Precisión y exactitud de las medidas experimentales de conductividad térmica en régimen estacionario	139
10.2.3 Precisión y exactitud de las medidas experimentales de conductividad térmica en régimen transitorio	140
10.2.4 Discusión de los resultados de la conductividad térmica	144
10.3 Discusión de los datos experimentales publicados sobre la conductividad térmica de algunos nitruros y carburos de uranio y elementos de transición (TiC, ZrC, TiN y ZrN)	149

11. Conclusiones	158
11.1 Carburos de uranio	158
11.1.1 Monocarburo de uranio	158
11.1.2 Sesquicarburo de uranio	161
11.2 Nitruros de elementos de transición	
Nitruro de circonio	162
11.3 Investigaciones susceptibles de desarro- llo en consonancia con esta Tesis	166
Apéndice A. Teoría del método dinámico para la medida de la difusividad térmica y cálculo de la conductividad térmi- ca.....	171
Apéndice B. Estado actual de la teoría sobre la conductividad térmica en metales y aleaciones.....	176
Apéndice C. Partes experimentales de la resis - tividad eléctrica del nitruro de - circonio.....	182
Referencias.....	189

Lista de símbolos

A	Area transversal de una probeta.
C	Calor específico.
D	Densidad.
E_p	Caída de potencial de una probeta patrón.
E_x	Caída de potencial de una probeta problema.
k	Conductividad térmica total.
k_e	Componente electrónica de la conductividad térmica.
k_L	Componente de las ondas de la red (phonons) de la conductividad térmica.
K_e	Conductividad térmica de un sólido sin poros.
K_m	Conductividad térmica de un sólido poroso.
l	Longitud de una probeta a una temperatura t.
l_0	Longitud de una probeta a 20 °C.
L	Longitud de la probeta (medida de la conductividad térmica)
L	Longitud de probeta entre dos puntos donde se mide la caída de potencial.
mV	Milivoltios.
p_v	Porosidad de un sólido.
q	Velocidad del flujo térmico.
R	Resistencia ohmica entre dos puntos en una probeta.
R_p	Resistencia ohmica de una probeta patrón.
R_x	Resistencia ohmica de una probeta problema.
r_1	Radio desde el centro de la probeta al centro de los taladros internos donde se realiza la temperatura (medida de la conductividad térmica)
r_2	Idem a los taladros externos.

T	Temperatura media entre los referidos taladros externos e internos.
ΔT	Caída de la temperatura entre los radios r_2 y r_1
α	Difusividad térmica
μv	Microvoltios
ρ	Resistividad eléctrica
ρ_0	Resistividad eléctrica residual (término independiente con la temperatura)
ρ_T	Resistividad eléctrica (término dependiente con la temperatura).

Lista de figuras

		Página
1a	Conductividad térmica del TiC	19
1b	Conductividad térmica del TiN	19
1c	Conductividad térmica del ZrN	19
2	Conductividad térmica del ZrC	24
3	Microestructura típica del sesquicarburo de uranio, U_2C_3	37
4	Horno de ensayos de dilatación térmica hasta 3.000 °C.	50
5	Extensómetro óptico	50
6a	Dilatación térmica del monocarburo de uranio, fundido en horno de arco, 4,35 % C.....	56
6b	Idem, 4,43 % C	56
6c	Idem, 4,59 % C	56
6d	Idem, 4,7 % C	56
7a	Idem, 4,9 % C	60
7b	Idem, 5,04 % C	60
7c	Idem, 5,05 % C	60
7d	Idem, 5,08 % C	61
7e	Idem, 5,24 % C	61
8	Dilatación térmica lineal del monocarburo de uranio, 5,04 % C, representada por un ordenador IBM-7090	64
9a	Fotomicrografía de una mezcla "hipoeste - quiométrica" de U y UC (4,6 % peso C), fundida en horno de arco	65
9b	Fotomicrografía de UC estequiométrico (4,8 % peso C) fundido en horno de arco	65

10a	Fotomicrografia de una mezcla "hipereste- quiométrica" de UC y UC ₂ (5,1 % C), fun - dida en horno de arco	70
10b	Fotomicrografia de una mezcla "hipereste- quiométrica" de UC y UC ₂ (5,2 % C), des - pués de un tratamiento térmico a 2.000 °C...	70
11	Dilatación térmica lineal del sesquicar - buro de uranio	72
12	Dilatación térmica lineal del sesquicar - buro de uranio, 7,0 % C, representada por un ordenador IBM-7090	76
13	Microestructura de una aleación de uranio con 7,04 % C después de las medidas de di- latación térmica hasta 2.000 °C	79
14	Aparato de medida de la conductividad tér- mica en régimen estacionario (intervalo de medida entre 500 y 3.000 °C)	83
15	Esquema eléctrico de la calefacción en el aparato de conductividad térmica	85
16	Probeta de nitruro de circonio (ZrN) para medir la conductividad térmica	88
17	Aparato de medida de la conductividad tér- mica en régimen estacionario. Detalle de entrada de termopares	88
18	Curva de calibrado del calorímetro (caudal de agua 20 %). Experiencias con hierro - ARMCO	98
19	Conductividad térmica del hierro ARMCO	98
20	Conductividad térmica del nitruro de cir - conio	102

21	Equipo para la medida de la difusividad térmica en sólidos	110
22	Curvas tiempo-temperatura de hierro - ARMCO (difusividad térmica con LASER)	113
23	Difusividad térmica del hierro ARMCO	115
24	Curvas tiempo-temperatura del nitruro de circonio, 11 % peso N. (difusividad tér- mica con LASER)	118
25	Curvas tiempo-temperatura del nitruro de circonio 11,6 % N. (Difusividad térmica con LASER)	122
26	Esquema eléctrico del método potenciomé - trico para la medida de la resistividad eléctrica	127
27	Resistividad eléctrica del nitruro de circonio	132
28	Registro de un diagrama Debye-Scherrer de una muestra de nitruro de circonio	137
29	Reproducibilidad de los valores de la con- ductividad térmica del hierro ARMCO	142
30	Componente electrónica (K_e) del ZrC, TiC, TiN, UN y ZrN en función de la temperatura..	152
31	Contribución de las ondas de la red - (Phonons) a la conductividad térmica total en función de la temperatura	155
32	Conductividad térmica de TiN, TiC, ZrC y ZrN	167

Apéndice A

A1	Representación adimensional de la variación
----	---

de la temperatura, en la cara posterior - de la probeta (medida de la difusividad - térmica)	175
--	-----

Apéndice B

B1	Mecanismos que reducen la conductividad térmica de un metal (J.M. Ziman, 1963)	181
----	---	-----

Lista de tablas

	Página
I. Coeficientes medios lineales de expansión térmica de UC fundido ⁸ (5,0 % peso car - bono)	7
II. Expansión térmica de aleaciones carbono - uranio fundidas ⁹	8
III. Coeficientes de expansión térmica lineal de UC fundido ¹⁰	10
IV. Coeficientes medios de expansión térmica lineal de UC sinterizado ¹¹ (5,0-5,2 % - peso carbono)	11
V. Coeficientes medios de expansión térmica lineal de UC fundido ^{12,13,14}	13
VI. Datos paramétricos de U_2C_3 ¹⁶	14
VII. Resistividad eléctrica del ZrN (Revisión bibliográfica)	17
VIII. Análisis de las probetas utilizadas por W. Kingery y T. Vasilos ⁷	21
IX. Contenido en carbono de las probetas de UC utilizadas en esta investigación	36
X. Características de las probetas de ZrN prensadas en frío	43
XI. Análisis químico de las probetas de ZrN....	45
XII. Constantes físicas del ZrN	46
XIII. Densidad de las probetas de ZrN	47
XIV. Datos de calibración de los microscopios del extensómetro óptico	51
XV. Datos de calibración del pirómetro óptico..	53
XVI. Absorción de las ventanas de Pyrex del horno de expansión	54

	Página
XVII. Coeficientes medios lineales	57
XVIII. Expansión térmica de muestras UC _{1IX}	58
XIX. Coeficientes medios lineales de expansión térmica de muestras de UC con contenido en carbono mayor del 4,8 % peso (hasta 2000 °C)	62
XX. Valores teóricos y experimentales de la expansión térmica de mezclas U-UC	68
XXI. Coeficiente medio lineal de expansión térmica del sesquicarburo de uranio	74
XXII. Características del equipo potenciométrico utilizado en las medidas de tempera - tura con termopares	90
XXIII. Hoja de datos experimentales y cálculos tipificada para medidas de conductividad térmica	94
XXIV. Análisis químico del hierro ARMCO	99
XXV. Conductividad térmica del hierro ARMCO	100
XXVI. Datos experimentales de conductividad tér- mica del ZrN según el método estacionario..	103
XXVII. Difusividad térmica del hierro ARMCO	114
XXVIII. Difusividad térmica del nitruro de circo - nio (Probeta con 11,0 % en peso de nitró- geno)	120
XXIX. Difusividad térmica del nitruro de cir- conio (Probeta con 11,6 % en peso de ni- trógeno)	124
XXX. Características físicas de las probetas de ZrN	138

XXXI. Reproducibilidad de las medidas de conduc-	
tividad en régimen estacionario con hierro	
ARMCO	141
XXXII. Análisis químico del nitruro de circonio....	146
XXXIII. Análisis de los datos obtenidos por Vasilos	
y Kingery en el ZrN	150

Apéndice C

C1, C2 y C3 Datos experimentales de la resistivi -	
dad eléctrica del nitruro de circonio	
con 11,0 y 11,6 % peso de nitrógeno...	183

R E S U M E N

A partir del método absoluto de la medida de dilatación térmica lineal, en sólidos hasta 3000 °C de Rasor y McClelland, se ha desarrollado un método más preciso para realizar esta determinación. Para ello se han modificado las características eléctricas del equipo, realizando las calibraciones y toma de datos experimentales de forma que se ha obtenido una precisión de las medidas mejor de un 2 %, en un intervalo hasta de 2000 °C.

Utilizando este método se ha determinado por primera vez la dilatación térmica lineal del monocarburo de uranio en un intervalo amplio de temperatura (hasta 2000 °C) en función del contenido en carbono de las muestras fundidas en horno de arco, en un intervalo de concentraciones comprendido entre 4,35 y 5,24 % peso de carbono. Este estudio ha permitido:

- a) observar la influencia del uranio metálico contenido en los límites de grano del monocarburo de uranio no estequiométrico ($< 4,8 \% C$) sobre el coeficiente de dilatación térmica lineal, en un intervalo de concentraciones y temperatura, permitiendo incluso la predicción de dicha influencia.
- b) el cálculo del coeficiente medio de dilatación térmica lineal del UC en el referido intervalo de concen -

traciones y temperatura que es de $11,8 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ entre 20° y 1000°C para UC, 4,4 % peso de carbono y de $11,1 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ entre 20° y 1000°C para UC, 4,8 - 5,05 % peso de carbono.

- c) la obtención por primera vez de una ecuación que define la dilatación térmica lineal del UC estequiométrico en un intervalo entre 20°C y 2000°C con un error menor del 2 %. Esta ecuación viene expresada por:

$$l = l_0 (0,9998 + 1,004 \times 10^{-5} t + 1,17 \times 10^{-9} t^2)$$

donde l_0 y l son longitud a 20° y $t^{\circ}\text{C}$ respectivamente.

Se ha realizado por primera vez la determinación de la dilatación térmica lineal del sesquicarburo de uranio (U_2C_3 , 7 % peso de carbono) en un intervalo de temperatura hasta por encima de su temperatura de descomposición (1800°C), obteniéndose la siguiente ecuación que la define.

$$l = l_0 (0,99974 + 1,077 \times 10^{-5} t - 1,69 \times 10^{-9} t^2 + 1,55 \times 10^{-12} t^3)$$

donde l_0 y l son longitudes a 20°C y $t^{\circ}\text{C}$ respectivamente. Siendo válida la ecuación entre 20° y 1700°C con un error menor del 2 %. Este estudio ha permitido asimismo seguir la descomposición de este compuesto a UC y UC_2 detectando la temperatura de la reacción que es $1795^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$

Se ha medido la conductividad térmica del nitrato de circonio en un intervalo desde 500 °C hasta 1500 °C, utilizando un método absoluto de medida de la conductividad térmica diseñado por Rasor y McClelland realizando ciertas modificaciones del equipo experimental y calibrando los instrumentos de medida.

Se han completado los valores de la conductividad para el intervalo entre la temperatura ambiente y los 500 °C utilizando otro método de carácter transitorio, a partir de los valores de la difusividad térmica obtenidos por una técnica dinámica utilizando un LASER como fuente de energía, y los valores del calor específico del ZrN dados por Conghlin y King y la densidad. Ambos métodos han permitido comprobar la yuxtaposición de los resultados experimentales en el intervalo común de temperatura (500 - 650 °C) permitiendo observar que la conductividad térmica del ZrN (11 % peso nitrógeno) crece con la temperatura desde un valor de 0,042 cal/cm seg °C a la temperatura ambiente hasta 0,072 cal/cm seg °C a 623 °C por el método dinámico y desde 0,065 cal/cm seg °C a 480 °C hasta 0,083 cal/cm seg °C a 1371 °C por el método absoluto con régimen estacionario.

Se ha realizado la determinación experimental por primera vez de la resistividad eléctrica del ZrN en un intervalo de temperatura entre la temperatura ambiente y 1000 °C, habiéndose observado la influencia del contenido en nitrógeno del ZrN sobre la referida variable. Esta influencia ha podido comprobarse asimismo en el va-

lor de la conductividad térmica al haberse determinado dicho valor en una probeta con 11,6 % peso de nitrógeno, observándose que la conductividad aumenta con el contenido en nitrógeno de la muestra.

A partir de los resultados experimental obtenidos en el ZrN se da una interpretación teórica de la teoría de la conductividad térmica en los nitruros de elementos de transición demostrándose la invalidez de algunas de las interpretaciones actuales sobre los mecanismos de transporte en estos compuestos.



PROLOGO

Prólogo

El desarrollo tecnológico de los reactores nucleares a sistemas de mayor rendimiento o de mejor economía impone unas condiciones de trabajo cada vez más exigentes sobre los materiales utilizados en los mismos. Este es el caso de los materiales estructurales como el grafito en donde la temperatura de trabajo, presión, dosis de radiación neutrónica, etc. han ido aumentando conforme avanzaban las diversas versiones de los reactores refrigerados por gas: series MAGNOX, EDF, etc.; series AGR, EGCR, y series HTGR y DRAGON. Igual sucede con los combustibles nucleares, el carburo de uranio presenta, por ejemplo, grandes ventajas frente a otros combustibles debido a su alto punto de fusión y buena conductividad térmica que le permite trabajar a temperaturas más elevadas.

De igual forma en el campo de la astronáutica los llamados metales refractarios duros, compuestos por los nitruros, carburos, boruros y siliciuros de los metales de transición han alcanzado importantes aplicaciones por sus elevados puntos de fusión y resistencia a la oxidación a temperaturas elevadas.

Este interés actual en la tecnología de los materiales a altas temperaturas, exige el estudio de sus características físicas y químicas y el desarrollo consiguiente de técnicas de medida de las mismas a dichas temperaturas.

La medida de las propiedades de los materiales a altas temperaturas no es sin embargo una tarea fácil. Puede decirse que no existe un método único para la medida de una propiedad específica y se hace necesario evaluar las ventajas e inconvenientes de cada método en función de las características del material investigado. Las dificultades en la preparación de las probetas a investigar, el tiempo de duración de las medidas, la exactitud y reproducibilidad de los resultados, la tendencia a las interacciones químicas, la dificultad en mantener el control y la uniformidad de la temperatura durante los ensayos, son entre otros los factores más importantes a considerar en el análisis de las referidas técnicas.

La División de Materiales de la J.E.N. inició en 1958 un programa de trabajo para el desarrollo de técnicas de medida en un intervalo amplio de temperatura de las propiedades físicas y químicas de los diversos tipos de grafitos que se utilizan en la tecnología nuclear.

Dada la experiencia que poseía el grupo de investigación de "Materiales a Altas Temperaturas" de la Compañía americana ATOMICS INTERNATIONAL en este tipo de técnicas, precisamente en grafito, y la colaboración que mantenía esta compañía con la J.E.N. en la realización del proyecto del reactor DON, se solicitó a la misma en 1962 por el autor de este trabajo, un permiso para realizar un periodo de entrenamiento en el referido grupo. Aunque al parecer el interés de ésta compañía se había desplazado por entonces a la investigación de otros materiales

también de interés nuclear (carburos de uranio, metales refractarios duros, etc.) sin embargo la similitud de los procedimientos de medida y el hecho de que los equipos estuviesen diseñados para condiciones de vacío y de atmósfera inerte hacía que pudieran aplicarse para las medidas de propiedades físicas de una amplia gama de materiales.

Conseguido dicho permiso, se obtuvo por concurso de méritos una beca de ampliación de estudios de \$ 4.000 de la FUNDACION DEL AMO en Los Angeles (California, E.E.U.U.) con objeto de realizar una especialización en las referidas técnicas.

Durante la estancia en esta compañía, se consiguió un contrato de investigación con la agencia americana ADVANCED RESEARCH PROJECT AGENCY por un valor de \$ 2.500 para realizar una investigación en las propiedades del nitruro de circonio. Durante dicho periodo se consiguió también participar en la investigación de las propiedades térmicas de los carburos de uranio dentro del contrato que poseía A.I. con la UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION.

Capítulo I

INTRODUCCION

CAPITULO I

1.- Introducción

1.1 Carburos de uranio

1.1.1. Monocarburo de uranio

El UC tiene el suficiente número de propiedades de interés para considerarlo como combustible nuclear en un futuro próximo. Entre éstas merecen citarse las siguientes: un contenido en uranio elevado, buena conductividad térmica, coeficiente de expansión térmica bajo, buena compatibilidad con otros materiales y probablemente bajo costo de producción. También se considera actualmente que su estabilidad a la irradiación es mejor que la de otros combustibles nucleares. Estas propiedades y particularmente el hecho de que el carburo de uranio tiene un punto de fusión alto y elevada conductividad térmica, señalan que la potencia específica a la que el combustible puede operar es más alta que la de otros combustibles a temperaturas moderadas.

Debido a estas posibilidades de utilización no es extraño registrar el hecho de que la tecnología de fabricación del UC haya avanzado mucho más que lo ha hecho la investigación sobre las características básicas y el comportamiento de este material. Aunque una gran cantidad de investigación se lleva a cabo actualmente en este sentido para determinar y entender estas características, existe poca información en la bibliografía referente a algunas de sus

propiedades.

El criterio general sobre este material deducido de trabajos publicados y conferencias¹ es hasta la fecha el siguiente:

Se prefiere un combustible denso sobre un material poroso si se tiene en cuenta la eliminación de los productos de fisión. También se ha señalado que el UC con una sola fa se o ligeramente "hiperestequiométrico", UC-UC₂, se comporta mejor que la mezcla hipostequiométrica" U - UC, bajo el punto de vista de hinchamientos. Sin embargo este criterio se invierte al considerar la posibilidad de roturas que es mayor en aquellos.

En el planteamiento del trabajo experimental de esta investigación se consideró la falta de información que existía sobre una propiedad térmica del UC tan fundamental para su utilización en un reactor nuclear, como es la expansión térmica. Por ello se decidió la realización de un estudio sistemático sobre la influencia del contenido en carbono en esta propiedad en un intervalo de concentraciones próximas al valor estequiométrico del UC (4,8 % en peso) a temperaturas elevadas. Un estudio semejante no ha sido encontrado en la bibliografía.

Así mismo y a la vista de la discrepancia de valores publicados del coeficiente de expansión térmica lineal

del UC, dicho estudio podría servir para la determinación de este coeficiente en un intervalo de temperatura hasta 2000 °C, temperatura ésta que tampoco ha sido alcanzada en las medidas descritas en otros trabajos.

1.1.2 Sesquicarburo de uranio

Dentro de los carburos de uranio es el sesquicarburo probablemente el menos conocido debido a que son necesarias ciertas condiciones especiales para su preparación. M.W. Mallet y colaboradores², en 1951, son los primeros que demostraron la estabilidad de este compuesto por debajo de los 1800 °C. Desde entonces muy pocos datos han sido publicados sobre las propiedades de este compuesto, y casi nada se conoce de su comportamiento frente a la irradiación.

Otro fin del trabajo experimental planteado en esta investigación, ha sido el de completar el estudio sobre la expansión térmica, dentro del sistema U - C, realizando la determinación experimental de esta propiedad en el sesquicarburo de uranio hasta su temperatura de descomposición.

Sólo se han encontrado dos trabajos en la bibliografía en donde se dá el valor del coeficiente de expansión térmica lineal de este compuesto en un intervalo de temperatura. Una comparación entre ellos indica que existe una dispersión de más del 15 % en dicho coeficiente por encima de los 1000 °C. Por otra parte, tampoco se ha estudiado la in-

fluencia de la descomposición del U_2O_3 sobre esta propiedad. La determinación de la curva de expansión de este material durante su descomposición permitiría así mismo definir con mayor exactitud la temperatura a la que ocurre, valor éste que difiere en los datos publicados en la bibliografía.

1.2. Nitruros de elementos de transición

Los nitruros al igual que los carburos y boruros de los metales de transición han alcanzado gran difusión en aquellas aplicaciones en donde forman parte de sistemas que trabajan a altas temperaturas, debido a sus elevados puntos de fusión y buena conductividad térmica y eléctrica. Dichas propiedades y muy en particular la conductividad térmica determina por ejemplo la resistencia al choque térmico en aplicaciones tales como toberas en el campo de la aviación, hornos a altas temperaturas .. etc.

Aunque existen algunos datos de la conductividad térmica de aquellos compuestos en la bibliografía puede observarse que hay entre ellos una gran discrepancia, no sólo en cuanto al valor absoluto se refiere sino incluso en cuanto a su dependencia con la temperatura. Estas discrepancias, por su magnitud, no pueden explicarse sólo en términos de diferencia en la composición de las probetas ó impurezas presentes en las mismas. Por otra parte la distinta dependencia con la temperatura de esta propiedad en unos y otros valores señala a su vez una contradicción a la hora de interpretar el

mecanismo de la transmisión de calor de estos compuestos; mecanismo en el que están implicados algunos principios fundamentales.

Recientemente se han publicado algunos datos³ de la conductividad térmica del nitruro de titanio y de los carburos de titanio y circonio para temperaturas hasta 2000 °C. En estos valores, obtenidos por diferentes técnicas de medida, coinciden diversos autores^{4.5}. A la vista de los mismos se deduce que los datos publicados por T. Vasilos y W.D. Kingery⁶ en 1954 sobre dichos compuestos fueron erróneos, así como lo fué la interpretación dada por el primero en su tesis presentada en el M.I.T.⁷ a la variación de la conductividad con la temperatura.

El propósito de esta investigación ha sido el estudiar la conductividad térmica del nitruro de circonio en un intervalo de temperatura desde la temperatura ambiente hasta los 1500 °C y buscar una explicación de la dependencia de aquella variable sobre la temperatura, teniendo en cuenta las teorías actuales. No se ha encontrado ningún trabajo en la bibliografía, salvo la tesis referida, en donde se haya realizado esta determinación.

Capítulo II

REVISION DE LA
BIBLIOGRAFIA

CAPITULO II

2.- Revisión de la bibliografía

2.1. Carburos de uranio

2.1.1 Monocarburo de uranio: Expansión térmica

Existen algunos datos sobre la expansión térmica del UC en la bibliografía en probetas fundidas en horno de arco o sinterizadas. Sin embargo dichos datos presentan bastante dispersión entre ellos debido fundamentalmente a diferencias en las técnicas de medida y a los métodos de fabricación del UC. A continuación se realiza una breve revisión de aquellos.

A.C. Secrest y co.⁸ midieron el coeficiente de expansión térmica en probetas de UC fundido con un contenido aproximado de 5,0 % en peso de carbono. Sus datos están contenidos en la Tabla I.

F.A. Rough y W. Chubb⁹ determinaron la expansión térmica de UC fundido por arco, con tres composiciones diferentes en carbono: 4,8; 7,0 y 9,0 % en peso. El coeficiente medio lineal de expansión térmica encontrado en la probeta con 4,8 % es $10,3 \times 10^{-6}$ por grado centígrado en el intervalo desde la temperatura ambiente hasta 1650 °C (Tabla II).

H.S. Kalish y J. Crane¹⁰ obtuvieron sus resultados en muestras sinterizadas y fundidas por arco. El contenido en

TABLA I

COEFICIENTES MEDIOS LINEALES DE EXPANSION TERMICA DE UC FUNDIDO³
(5,0 % peso carbono)

Intervalo de temperatura, °C	Coeficiente ($^{\circ}\text{C}$)	
	Calefacción	Enfriamiento
20 - 100	9, 5	10, 3
100 - 200	10, 1	10, 6
200 - 300	10, 7	11, 1
300 - 400	11, 1	11, 7
400 - 500	11, 4	12, 2
500 - 600	11, 6	12, 4
600 - 700	12, 1	12, 8
700 - 800	12, 2	13, 1
800 - 900	12, 6	13, 4
900 - 950	13, 0	13, 6

TABLA II

EXPANSION TERMICA DE ALEACIONES
CARBONO-URANIO FUNDIDAS⁹

Temperatura °C	% expansión		
	4,8 % C	7,0 % C	9,0 % C
200	0, 177	0, 171	0, 24
400	0, 389	0, 360	0, 51
600	0, 600	0, 554	0, 80
800	0, 817	0, 766	1, 007
1000	1, 04	1, 00	1, 40
1200	1, 27	1, 263	1, 71
1400	1, 497	1, 549	2, 13
1600	1, 749	1, 90	2, 51

carbón de dichas muestras, era de 4,4 y 4,8 % en peso (sinterizadas) y 4,8 y 5,29 % en peso (fundidas).

Estos autores encontraron que las probetas sinterizadas con 4,4 % C presentaban una discontinuidad en la curva de dilatación a 660 °C (transformación $\alpha - \beta$ del uranio) no pudiendo apreciarse dicha irregularidad a 770 °C (transformación $\beta - \gamma$ del uranio). Las probetas fundidas con 4,8 % C mostraron unas curvas de dilatación suaves y sin discontinuidades. El valor del coeficiente medio de expansión térmica lineal para las probetas sinterizadas de UC con 4,4 % C, era de $11,8 \times 10^{-6}$ por grado centígrado en el intervalo desde la temperatura ambiente hasta 1000 °C. Para las probetas con 4,8 % C dicho valor era de $11,0 \times 10^{-6}$ por grado centígrado para el mismo intervalo de temperatura. Asimismo encontraron al representar los coeficientes de las probetas, con esta última concentración, en función de la temperatura que aparecía un máximo en el intervalo entre 300 y 500 °C (Tabla III). Los coeficientes de expansión térmica lineal obtenidos para las probetas con 4,8 % C sinterizadas y para las probetas fundidas con 5,29 % C, eran respectivamente $10,9 \times 10^{-6}$ y $11,5 \times 10^{-6}$ por grado centígrado, ambos en el intervalo desde la temperatura ambiente hasta 1000 °C.

Los datos obtenidos por A.B.Tripler y co.¹¹ en UC sinterizado en un intervalo entre la temperatura ambiente y 982 °C se dan en la Tabla IV.

TABLA III

COEFICIENTES DE EXPANSION TERMICA LINEAL DE UC FUNDIDO¹⁰

Intervalo de temperatura, °C	Coeficiente /°C (x. 10 ⁶)			Valor medio
	4,73 % C	4,73 % C	4,74 % C	
temperatura ambiente - 100	4,3	8,7	5,8	7,0
100 - 200	6,7	7,9	7,9	7,9
200 - 300	10,6	13,0	11,4	11,8
300 - 400	13,4	12,7	11,4	12,5
400 - 500	13,4	13,8	13,0	13,3
500 - 600	11,0	11,9	12,2	11,8
600 - 700	11,0	11,9	12,6	11,8
700 - 800	11,0	11,9	10,6	11,4
800 - 900	10,2	11,1	10,6	10,7
900 - 1000	10,2	10,7	9,8	10,4
ta - 1000	10,6	11,4	10,7	11,0

a, temperatura ambiente

TABLA IV

COEFICIENTES MEDIOS DE EXPANSION TERMICA LINEAL DE UC SINTERIZADO¹¹
(5,0 - 5,2 % peso carbono)

Intervalo de temperatura (°C)	Coeficiente (/°C) (x 10 ⁶)
20 - 93	12, 4
20 - 204	12, 6
20 - 316	13, 0
20 - 427	13, 1
20 - 538	13, 7
20 - 649	13, 7
20 - 760	13, 7
20 - 871	13, 7
20 - 982	13, 3

Otros valores de los coeficientes medios de dilatación térmica lineal de muestras de UC fundidas por arco publicados en la bibliografía^{12,13 y 14} se dan en la Tabla V.

2.1.2 Sesquicarburo de uranio: Dilatación térmica

M.W. Mallet, A.F. Gerds y D.A. Vaughan² presentaron la primera evidencia de la existencia del U_2C_3 y señalaron su estabilidad por debajo de los 1800 °C. Dichos autores dedujeron que este compuesto no podía producirse directamente a partir de la fusión de la mezcla UC y UC_2 , formándose solo al calentar ésta mezcla a temperaturas entre 1250 °C y 1800 °C. Para iniciar la reacción observaron también que era necesario la aplicación de una ligera fuerza. En un trabajo posterior¹⁵, los mismos autores determinaron que el U_2C_3 era estable por debajo de los 1775 °C y se descomponía por encima de los 1800 °C en UC y UC_2 . La circunstancia de necesitar la aplicación de una ligera tensión mecánica en la probeta ha sido corroborada posteriormente por numerosos autores^{16,17,18}

W.B. Wilson¹⁶ realizó un estudio sobre el sistema UC- UC_2 a temperaturas elevadas, determinando por primera vez algunos parámetros de la red del U_2C_3 a temperaturas hasta 1800 °C. Estos datos así como un análisis de la probeta se dan en la Tabla VI. Es de señalar la diferencia entre el contenido en carbono de la probeta investigada (6,6 % en peso) y el valor estequiométrico del U_2C_3 (7,03 %).

TABLA V

COEFICIENTES MEDIOS DE EXPANSION TERMICA
LINEAL DE UC FUNDIDO

Referencia	Contenido en carbono, (%)	Intervalo de temperatura, °C	Coeficiente /°C (x 10 ⁶)
12	4,8 nominal	20 - 800	8,9
		20 -1000	10,0 ⁺
		20 -1500	11,6 ⁺
13	4,85	78 -1000	12,55
14	4,8 nominal	20 - 93	9,9
		20 - 870	11,5

⁺ Valores extrapolados

TABLA VI

DATOS PARAMÉTRICOS DE $U_2C_3^{16}$

Temperatura °C	Parámetro de la red (a.u)
Temp. ambiente	8. 0893 \pm 0,001
1.000	8. 1615 \pm 0,001
1.100	8. 1716 \pm 0,001
1.400	8.2056 \pm 0,0005
1.500	8. 2172 \pm 0,0005
1.800	8. 253 \pm 0,005

Composición en carbono: 6,6 % en peso

Fase principal : UC

Fase secundaria: U_2C_3

S. Imoto y co.¹⁷ sugieren una explicación sobre la necesidad de aplicar cierta energía superficial para promover la formación de núcleos de U_2C_3 basada en que la energía libre de formación de este compuesto tiene un valor muy próximo a la suma de las energías libres de formación de UC y UC_2 .

J.J. Norrey y co.¹⁸ midieron la expansión térmica del U_2C_3 mediante técnicas de difracción de Rayos X a temperaturas entre 20 y 1000 °C con una cámara de vacío UNICAM de 19 cm para altas temperaturas. El error estimado en la determinación de los parámetros de la red por estos autores era de ± 1 parte en 8000. El valor obtenido del coeficiente de expansión del U_2C_3 era de $10,49 \times 10^{-6}$ por grado centígrado. La notable diferencia entre este valor y el obtenido por Wilson¹⁶ puede explicarse teniendo en cuenta los posibles errores cometidos en la medida de la temperatura, las impurezas presentes en las probetas, y el contenido diferente en carbono.

M.W. Bowman¹⁹ realizó un estudio del sistema U-C. A temperaturas por debajo de 1500 °C, encontró que el U_2C_3 era estable en contacto con carbono, mientras que a temperaturas más elevadas reaccionaba con éste para formar UC_2 . La temperatura de la descomposición térmica del U_2C_3 estequiométrico, determinada por este autor, era 1780 °C, formándose entonces UC y UC_2 .

2.2. Propiedades de nitruros de elementos de transición:

Nitruro de circonio

No existe apenas información en la bibliografía sobre las propiedades térmicas y eléctricas del ZrN. Algunos de los valores publicados se refieren a la resistividad eléctrica específica a temperatura ambiente y se resumen en la Tabla VII. En ésta puede comprobarse que existen dos trabajos cuyos valores difieren en un orden de magnitud de los otros. Dicha discordancia puede explicarse teniendo en cuenta la composición de las probetas utilizadas. Friederich y Sittig²⁰ obtuvieron un valor de 160 microohmios-cm en una probeta con un contenido elevado de ZrO_2 (15 %). Otro trabajo cuyos datos también difieren de los demás es el T. Vasilos⁷. En éste la composición de las probetas utilizadas dió un bajo contenido en nitrógeno, que era de 8,9 % en peso frente a 13,3 % valor estequiométrico. K. Moers²¹ determinó el valor de la resistividad del ZrN en 13,6 microohmios, cm a la temperatura ambiente y 3,97 microohmios. cm a la temperatura del aire líquido. Posteriormente P. Clausing²² determinó el valor de 11,07 microohmios.cm a 0 °C, con un coeficiente de temperatura entre 87,8 y 273,1 °C de 0,00409 por grado centígrado. El dato publicado por Becker²³ de 20 microohmios. cm ha sido tomado del trabajo de Vasilos⁷. Por último S.N. L'vov²⁴ y colaboradores dieron un valor de 21,1 microohmios. cm a temperatura ambiente. La mayoría de estos autores sin embargo no suministran ni la composición química ni la porosidad de las probetas investigadas. Por otra parte no se han

TABLA VII

RESISTIVIDAD ELECTRICA DEL ZrN
(Revisión bibliográfica)

Referencia	Resistividad microhmios.cm	Temperatura °C
7	68 - 100	t.ambiente
20	160	t.ambiente
21	13,6	t.ambiente
21	3,97	t.aire líquido
22	11,07	0 °C
23	20	t.ambiente
24	21,1	t.ambiente

encontrado datos de la resistividad del ZrN para temperaturas por encima de la temperatura ambiente.

Menos información existe aún sobre las propiedades térmicas del ZrN. Las primeras medidas en este compuesto se describieron en el trabajo ya comentado de T. Vasilos del M.I.T. (Massachussets, USA) en 1953 y se publicaron por Vasilos y Kingery⁶ en 1954. En dicho trabajo se dan los valores de la conductividad térmica del ZrN, TiN, TiC y SiC en un intervalo de temperatura utilizando dos métodos de medida: uno de tipo comparativo con flujo térmico lineal utilizando con los cuatro compuestos mencionados en un intervalo desde 100° a 900 °C, otro de tipo absoluto, con un intervalo de medida comprendido entre 500° y 1100 °C, utilizado para medir los tres primeros compuestos. La precisión estimada para el primer método, era $\pm 10 \%$ y desde $\pm 8,5$ a $12,5 \%$ y desde $\pm 3,0$ a $4,0 \%$ para el intervalo bajo y alto de temperatura respectivamente del segundo método.

Un resumen con los resultados de la conductividad térmica del ZrN, TiN y TiC descritos en el trabajo que se comenta, queda reflejado en las Figuras 1 (a,b,c). Los valores de la conductividad térmica representados están corregidos por aquellos autores para una porosidad cero según la siguiente fórmula, dada por Franci y Kingery²⁵, $K_e = K_m (1-p_v)^{-1}$ donde K_e es la conductividad térmica del sólido, K_m es la conductividad medida en la probeta porosa y p_v es la porosidad en

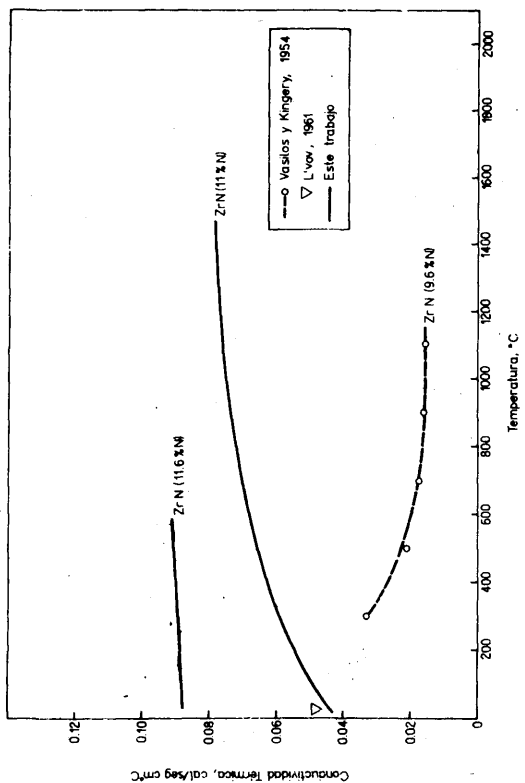


Fig. 1c. Conductividad Térmica del Zr-N

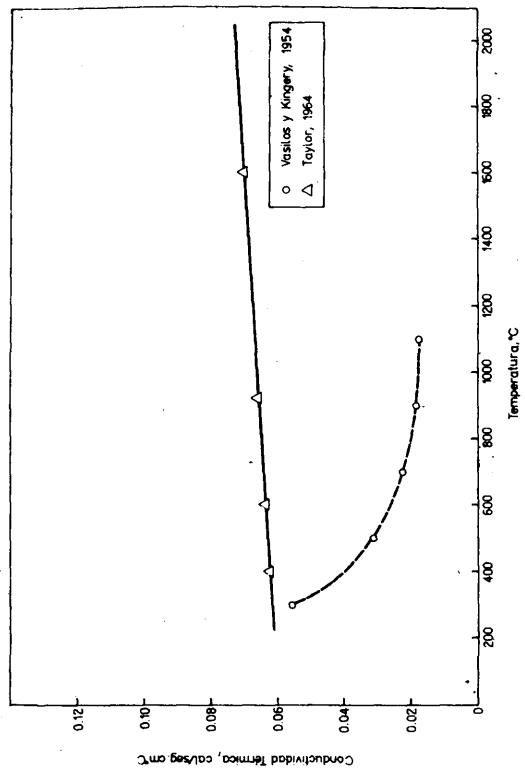


Fig. 1b. Conductividad Térmica del Ti-N

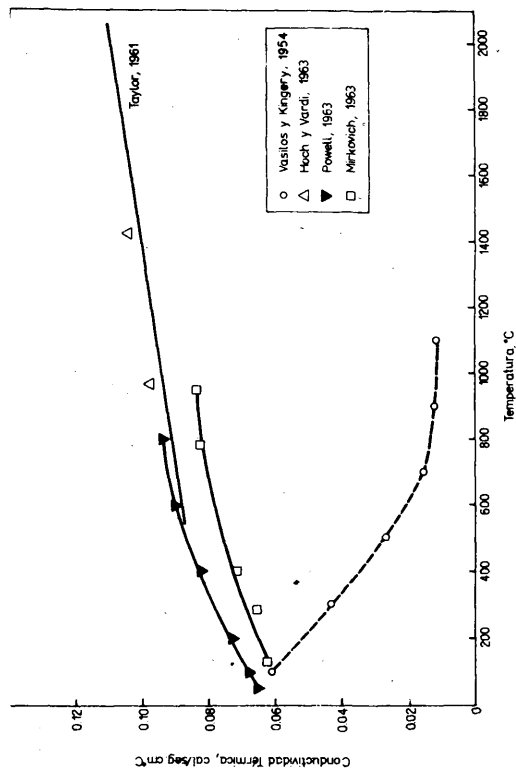


Fig. 1a. Conductividad Térmica del Ti-C

tanto por uno. Un análisis químico de las probetas utilizadas en esta investigación así como la composición estequiométrica teórica de las mismas se da en la Tabla VIII.

Las medidas realizadas posteriormente por otros autores en los compuestos TiC y TiN discrepan fundamentalmente del trabajo de Vasilos y Kingery.

R.E. Taylor²⁶ fué el primero en señalar esta discrepancia con sus medidas de conductividad térmica realizadas en TiC en un intervalo desde 500 y 2100 °C. La composición química de las probetas utilizadas por él era similar a las probetas de los referidos autores. El equipo de medida utilizado, descrito en la bibliografía anteriormente²⁷, consistió en un método absoluto basado en el establecimiento de un flujo térmico radial de carácter estacionario. Los resultados obtenidos por este autor se dan en la Figura 1a. La exactitud estimada de este método era de un 10 %.

M. Hoch y J. Vardi²⁸ realizaron posteriormente la determinación de la conductividad térmica del TiC en las mismas probetas utilizadas en las experiencias de Taylor y de Vasilos y Kingery, con objeto de resolver esta discrepancia. Para ello utilizaron un método descrito por ellos en la bibliografía²⁹, en donde era necesario conocer el valor de la emisividad total de la probeta. Sus resultados, que se dan en la Figura 1a, coinciden con los datos obtenidos por Taylor.

TABLA VIII

ANALISIS DE LAS PROEKTAS UTILIZADAS FOR W. KINGERY Y T. VASILIOS⁷

TiC		TiN		ZrN				
V. real	V. teórico	V. real	V. teórico	V. real	V. teórico			
Ti	80,6	79,9	Ti	77,8	77,5	Zr	81,18	86,7
C	19,0	20,1	N	18,2	22,5	N	8,9	13,3
O	0,4		O	2,6		O	5,2	
Total	100,0		Total	98,6		Total	95,9	

La diferencia de los resultados en la conductividad del TiC en los trabajos descritos indujo a Laubitz del National Research Council (Canadá) a realizar un estudio matemático sobre la validez del método comparativo utilizado por Vasilos y Kingery. Laubitz³⁰ demostró mediante un análisis matemático que para valores elevados de la relación entre la conductividad térmica de la probeta problema (TiC) y de la probeta utilizada como patrón (Al_2O_3), no podía seguirse el método comparativo descrito por los referidos autores, debido a los errores que se introducían en la medida.

V.V. Mirkovich⁴ y R.W. Powell⁵ corroboraron más tarde estos resultados. El primero determinó la conductividad térmica en probetas de TiC con la siguiente composición: 79,2 % Ti, 20,2 % C y 0,02 % Fe. El aparato utilizado era una versión mejorada del equipo descrito por Franel y Kingery³¹. Las probetas patrones, con la probeta a investigar entre ellas, se situaron sobre un estabilizador térmico. El contacto térmico entre las probetas se aseguró mediante una pequeña lámina de platino. La dispersión máxima de los valores obtenidos para el TiC era de ± 5 % dispersión originada al diferir considerablemente las conductividades del TiC y del Al_2O_3 a temperaturas elevadas. R.W. Powell midió una probeta de TiC en el intervalo de temperatura entre 500 y 800 °C utilizando el método de flujo térmico longitudinal. Los valores de la resistividad eléctrica encontrados, a efectos de la composición química de la probeta, eran muy similares a los obtenidos por R.E. Taylor. Los resultados de ambos autores están representa

tados en la Figura 1 a.

La conductividad térmica del ZrC, medida por R.E. Taylor³² en fecha posterior, se representa en la Figura 2. En ella puede observarse que este compuesto, al igual que el TiC, tiene un coeficiente de temperatura positivo con valores comprendidos entre 0,0750 cal por cmseg°C a 530 °C hasta 0,104 cal por segcm°C a 2100 °C. El mismo autor³³ midió en fecha reciente la conductividad térmica del TiN. Para ello utilizó dos métodos: uno de flujo térmico radial, mencionado ya anteriormente, para un intervalo de temperatura entre 500° y 2000 °C y otro entre 200 y 500 °C, en donde se midió la difusividad térmica de la probeta y se obtuvo la conductividad a partir de la ecuación $K = \alpha \cdot c \cdot d$ donde α es la difusividad térmica, c el calor específico y d la densidad. Los resultados se representan en la Figura 1 b, pudiendo comprobarse de nuevo la dispersión de los valores obtenidos con los publicados por Vasilos y Kingery.

Los únicos resultados publicados sobre la conductividad térmica del ZrN para un intervalo de temperatura son los ya referidos de Vasilos y Kingery y que se dan en la Figura 1 c. La conductividad de este compuesto, señalada por los referidos autores es inversamente proporcional a la temperatura.

Conductividad Térmica, cal/seg.cm °C

0.12
0.10
0.08
0.06
0.04
0.02
0

200 400 600 800 1000 1200 1400 1600 1800 2000

Temperatura, °C

- Schwarzkopf y co., 1953
- △ Taylor, 1962



Fig. 2 Conductividad Térmica del ZrC

S.N. L'vov²⁴ obtuvo solo un valor de la conductividad térmica del ZrN a temperatura ambiente. El valor corregido a porosidad cero por dicho autor, según la fórmula de Franci y Kingery, es $0,0490 \pm 0,002$ cal por seg cm $^{\circ}\text{C}$ y se representa también en la Figura 1 c.

Capítulo III

PLAN DE TRABAJO

CAPITULO III

3.- Plan de Trabajo

3.1. Carburos de uranio: Estudio de su expansión térmica lineal

3.1.1 Monocarburo de uranio

3.1.1.1 Fabricación de las probetas

Para la obtención de probetas de UC se contaba con un horno de arco, en donde podían fundirse hasta 1,5 Kg de producto. Se confeccionó un programa para fundir diversas muestras de UC con diferentes contenidos en carbono, cercanos al valor estequiométrico de 4,8 % en peso de C. En cada cola da era necesario una toma de muestra para realizar el análisis químico correspondiente.

Para realizar el mecanizado de la probeta se utilizó una máquina HELOX. Con esta máquina se hicieron también, eléctricamente y en un baño de aceite, determinados taladros en los extremos de la probeta. En cada taladro se colocó un alambre de tungsteno que sirvió como referencia en la lectura micrométrica durante el ensayo.

3.1.1.2 Determinación experimental

Las medidas se realizaron en un horno eléctrico, de resistencia de grafito, alimentado por un generador de corriente continua, capaz de alcanzar 3000 °C de temperatura en atmós

fera inerte. Este horno y el equipo de medida se describirá detalladamente en el Capítulo V.

Para determinar la temperatura máxima de ensayo en una probeta se tuvieron en cuenta los siguientes factores:

1) El UC con contenido en carbono menor de 4,8 % tiene localizado principalmente el uranio metálico en los límites de grano. Debido a que este elemento funde a 1133 °C, existe una limitación de la temperatura máxima del ensayo en las probetas con aquella composición.

2) El UC, con contenido igual o mayor que 4,8 % C, no tiene uranio metálico en su estructura. Por encima del 4,8 % C. aparecen en la matriz del UC láminas de UC₂ con estructura Widmanstätten. Dado que los puntos de fusión del UC y del UC₂ publicados en la bibliografía³⁴ son 2500 °C y 2445 °C respectivamente, la temperatura del ensayo en las medidas de las probetas referidas pudo ser mucho más elevada.

El planeamiento de las experiencias se ha efectuado con arreglo al siguiente criterio:

A. Calibrado del equipo de medida

a. 1 Calibrado de termopares de Cr/Al

a. 2 Idem de pirómetro óptico y mirilla de vidrio del horno

no

a. 3 Idem de micrómetro con ocular reticulado.

B. Experiencias en probetas con contenido menor de 4,8 % carbono.

- b. 1 Determinación experimental de la expansión térmica lineal en cada probeta a intervalos crecientes de temperatura hasta 1000 °C.
- b. 2 Determinación experimental de la contracción y dilatación permanente de las probetas.
- b. 3 Representación de las curvas de dilatación térmica frente a la temperatura.
- b. 4 Cálculo del coeficiente de dilatación térmica lineal.
- b. 5 Interpretación de resultados.

C. Experiencias en probetas con contenido igual ó superior al 4,8 % carbono.

- c. 1 Determinación experimental de la expansión térmica lineal en cada probeta a intervalos crecientes de temperatura hasta 2000°C.
- c. 2 Determinación experimental de la contracción y dilatación permanente de las probetas.
- c.3 Representación de las curvas de dilatación térmica frente a la temperatura.
- c. 4 Ajuste de la misma por mínimos cuadrados.
- c. 5 Cálculo del coeficiente de dilatación térmica lineal.
- c. 6 Interpretación de resultados.

3.1.2 Sosquicarburo de uranio

3.1.2.1 Fabricación de las probetas

Al igual que con el monocarburo uranio, la preparación de las probetas se realizó por fusión en un horno de arco de una mezcla de UC y UC₂ con un contenido de 7,0 % de carbono. La estructura de U₂C₃ se consiguió posteriormente realizando un tratamiento térmico de las probetas a 1600 °C según se ha señalado en la bibliografía (Capítulo II).

El mecanizado y preparación de probetas es similar al utilizado con el UC.

3.1.2.2 Determinación experimental

El equipo utilizado para la determinación de la expansión del U₂C₃ es el mismo al ya indicado.

El procedimiento experimental se ordenó teniendo en cuenta que la temperatura de descomposición del U₂C₃ señalada en la bibliografía es aproximadamente de 1800 °C. Se ha realizado en la forma siguiente:

a) Determinación experimental de la expansión térmica en cada una de las probetas de U₂C₃ en intervalos crecientes de temperatura hasta una temperatura aproximada de 1700 °C.

b) Continuación de la calefacción por encima de esta temperatura observando el efecto de la descomposición de este compuesto sobre la expansión.

c) Determinación de la contracción y dilatación permanente de las probetas.

d) Representación de las curvas de dilatación térmica frente a la temperatura.

e) Ajuste de la curva por mínimos cuadrados.

f) Cálculo del coeficiente de dilatación térmica lineal.

g) Estudio micrográfico de las probetas después del ensayo.

h) Interpretación de resultados.

3.2. Nitruro de circonio: Estudio de su conductividad térmica

3.2.1 Fabricación de las probetas

La preparación de probetas sólidas de ZrN presenta algunas dificultades debido a tres factores importantes:

a) Es necesario partir de un producto de ZrN de considerable pureza.

b) El sinterizado del ZrN debe realizarse en caliente para alcanzar la densidad teórica del producto.

c) A temperatura elevada es difícil conservar la composición estequiométrica del producto, debido a la evaporación del nitrógeno. Este fenómeno es particularmente importante en la sinterización a vacío.

Al no existir equipo para el sinterizado de las probetas a temperatura elevada, tuvo que encargarse la fabricación de las probetas del ZrN, realizándose las oportunas gestiones con varias compañías americanas y canadienses. Se hicieron algunos análisis y experiencias con varias muestras ofrecidas por algunas de estas compañías y a la vista de los resultados se encargó a Norton (Canadá) la sinterización de las probetas de ZrN para esta investigación.

3.2.2 Procedimiento de medidas

El planteamiento de la determinación de la conductividad térmica del ZrN, se ha confeccionado con arreglo al siguiente programa:

- A. Análisis químico de las probetas, para conocer la pureza del compuesto.
- B. Estudio por técnicas de difracción con Rayos X, de las probetas para determinar las dimensiones de la celda unidad y estequiometría de las mismas.

- C. Determinación de la densidad, con objeto de conocer el grado de sinterizado de las mismas.
- D. Determinación de la conductividad térmica del ZrN por el método de flujo térmico radial en régimen estacionario a temperaturas por encima de los 500 °C.
- E. Determinación de la conductividad térmica del ZrN a partir de la difusividad térmica por un método transitorio, basado en una técnica utilizando un LASER, para temperaturas comprendidas entre la temperatura ambiente y 400 °C.
- F. Estudio de la resistividad eléctrica del ZrN en un horno a vacío para temperaturas hasta 1000 °C.

3.2.3 Interpretación de resultados.

La gran discrepancia de valores publicados en la bibliografía sobre la conductividad térmica del nitruro y carburo de titanio y su dependencia con la temperatura se ha resuelto en los últimos años a favor de aquellos trabajos en donde se señalaba que dicha dependencia era positiva. Esta posición se ha visto reforzada últimamente al demostrarse que el ZrC, compuesto de características similares a los anteriores, presenta también la misma conducta. Teniendo en cuenta estos resultados es presumible suponer que el nitruro de circonio, al igual que los otros compuestos, presentará

una dependencia similar, en contradicción con los únicos datos publicados en la bibliografía sobre la conductividad térmica del ZrN que señalan que dicha conductividad es inversamente proporcional a la temperatura (Figura 1 c).

Una vez realizada la determinación experimental de esta propiedad en función de la temperatura, era necesario encontrar una interpretación teórica consecuente con aquella dependencia que explicara los resultados obtenidos en estos nitruros y carburos de elementos de transición.

Capítulo IV

FABRICACION
DE LAS
PROBETAS

CAPITULO IV

4.- Fabricación de las probetas

4.1. Carburos de uranio

4.1.1 Monocarburo de Uranio

a) Procedimiento experimental.

El monocarburo de uranio se obtuvo por fusión en un horno de arco. El crisol de fusión utilizado era de grafito CS (National Carbon) y la punta del electrodo de grafito ATG. La fusión se realizó en vacío y en corriente de argón. La alimentación eléctrica del horno se realizó aplicando una tensión de 20 voltios y una intensidad de unos 2000 amperios. El UC fundido se coló a un molde de grafito (CS) con unas dimensiones interiores aproximadas de 12,7 mm (1/2 in) de diámetro por 152,4 mm (6 in) de longitud.

Cada probeta se mecanizó realizándose cuatro taladros en cada una de ellas situados dos en cada extremo. En estos taladros se introdujeron hilos de tungsteno de 0,7 mm de diámetro por 5 mm de longitud que sirvieron como puntos de referencia durante las medidas.

Tanto la preparación de las probetas, como el mecanizado de las mismas se llevó a cabo por el Grupo de Carburo de Uranio de Atonics International.

b) Material utilizado

Se fundieron nueve probetas con contenidos en carbono que oscilaron entre 4,35 % y 5,24%. Se realizó una toma de muestra en cada colada cuyo análisis se da en la Tabla IX. Puede observarse que en general los análisis duplicados en cada muestra concuerdan en un $\pm 0,05$ %.

La densidad de las probetas era 99,3 % del valor teórico y el análisis de oxígeno y de nitrógeno en cada muestra menor de 300 ppm.

4.1.2 Sesquicarburo de uranio

a) Procedimiento experimental

Las probetas se prepararon de forma similar a la ya descrita para el monocarburo de uranio. Se partió de una mezcla de UC y UC₂ con un contenido total de 7,0 % en peso de carbono. Cada probeta se sometió posteriormente a un tratamiento térmico a 1600 °C durante seis horas en un vacío de 10⁻⁵ m/m de Hg. En la Figura 3 puede observarse la microestructura, típica de U₂C₃, de las probetas utilizadas en esta investigación.

b) Material utilizado

Se prepararon dos probetas de 9,5 m/m (3/8 in) de diámetro por 127 m/m (5 in) de longitud siendo el contenido

TABLA IX

CONTENIDO EN CARBONO DE LAS PROBETAS DE UC
UTILIZADAS EN ESTA INVESTIGACION

Referencia de la probeta	Carbón (% en peso)		
	Análisis duplicados		Media
DH - 303	4, 34	4, 37	4, 35
DH - 304	4, 45	4, 41	4, 43
DH - 305	4, 59	4, 58	4, 59
DH - 318	4, 67	4, 76	4, 71
HT - 44	4, 90	4, 90	4, 90
DH - 308	5, 01	5, 06	5, 04
DH - 301	5, 05	5, 05	5, 05
DH - 302	5, 08	5, 07	5, 08
DH - 339	5, 23	5, 25	5, 24

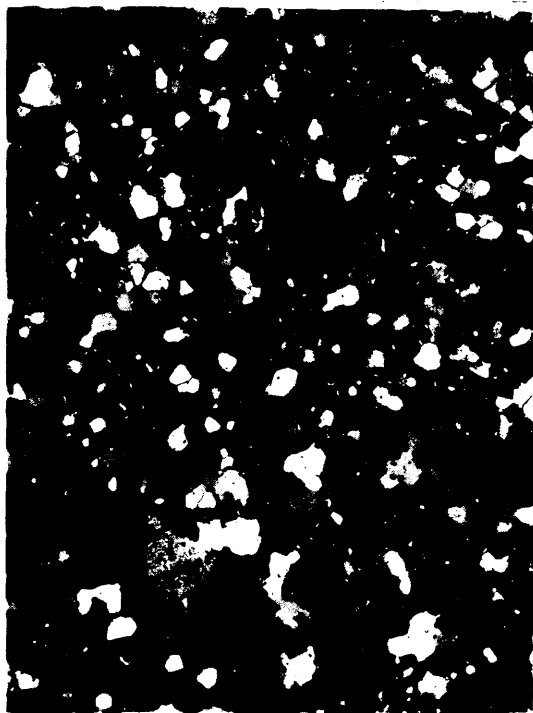


Fig.3 Microestructura típica de U_2C_3 (los pequeños puntos blancos son UC_2): 250 X.

en carbono de cada probeta de 7,02 y 7,04 % en peso.

4.2. Nitruro de Circonio

4.2.1. Antecedentes

a) Revisión de las técnicas de preparación del ZrN

Existen varios métodos, publicados en la bibliografía sobre la preparación del nitruro de circonio.

Friederich y Sittig²⁰, que figuran entre los primeros en preparar ZrN, lo obtuvieron calentando una mezcla de ZrO_2 puro y carbón en una corriente de nitrógeno muy puro a 1300 °C. Sin embargo, al contrario de lo que había sucedido con la preparación del TiN por los mismos autores, los productos obtenidos resultaron bastante impuros y con una considerable cantidad de óxido sin reaccionar. Estas impurezas justifican el alto valor de la resistividad eléctrica encontrada por estos autores (Ver Tabla VII).

La deposición del ZrN a partir de la fase gaseosa por descomposición del tetracloruro de circonio fué realizada por Van Arkel y de Boer³⁵, Moers²¹ y Campbell y colaboradores³⁶. Van Arkel^{37,38} obtuvo también ZrN por descomposición del $ZrCl_4$ utilizando un hilo caliente en una atmósfera de nitrógeno, Moers²¹ depositó cristales simples y capas policristalinas de ZrN sobre filamentos de tungsteno.

Según una revisión realizada por Skimmer y colaboradores³⁹, Wadekind⁴⁰ preparó ZrN pasando una corriente de nitrógeno puro sobre circonio metálico a 1050 °C. Este método ha sido utilizado posteriormente por Agte y Moers²¹ con temperaturas entre 1100 - 1200 °C, por Clausen²² con temperaturas de 1700 °C y por Baker y colaboradores⁴¹. Estos últimos autores realizaron la determinación de la expansión térmica del ZrN en un intervalo entre 17 °C y 680 °C. El ZrN se preparó calentando el polvo de circonio en un crisol de alúmina a 1250 °C durante cuatro horas en una atmósfera de nitrógeno con bajo contenido en oxígeno.

Chiotti⁴² preparó el ZrN para su sinterización posterior a formas sólidas refractarias, utilizando el mismo método, realizando el tratamiento a 1500 °C. Las medidas efectuadas sobre las constantes paramétricas de la fase de circonio exagonal mostraron que éstas habían aumentado indicando así la solución sólida del nitrógeno en el metal. El análisis por Rayos X indicó que existía sin embargo circonio metálico sin reaccionar, cuando las experiencias se efectuaron a 750 °C.

Foster⁴³ produjo ZrN calentando el hidruro de circonio en una corriente de NH_3 a 1000 °C durante 100 horas.

b) Revisión de las técnicas de sinterización

En la sinterización de los nitruros, así como de boruros y siliciuros de metales de transición es necesaria una

elección muy cuidadosa del método, equipo y atmósfera a utilizar con objeto de minimizar la contaminación del producto durante el proceso.

Entre las primeras experiencias de sinterización figuran las referidas anteriormente de Chiotti⁴² sobre nitruros y carburos de alto punto de fusión. En dicha investigación los nitruros en la forma de polvo muy fino se prensaron entre 3.500 y 4.000 Kg por cm^2 . Sin embargo cuando las probetas compactas se quemaron a 2.000 °C aparecieron grietas e hinchamientos. Este se evitó en parte realizando una presinterización a 1.500 °C, y de forma completa realizándola a temperaturas superiores. La formación del material compacto se realizó en moldes de acero. Los moldes de grafito no pudieron utilizarse al reaccionar éstos con el producto a la temperatura de sinterización. Como material lubricante para mejorar la transmisión de la presión entre las partículas y el aglomerante se utilizó parafina, añadida en la forma de una solución saturada de tetracloruro de carbono. El material compacto, una vez sacado del molde, se quemó en un horno de inducción. Todos los nitruros se quemaron a presión reducida. Chiotti, sin embargo, no dió las características físicas del producto obtenido.

Vasilos preparó los productos de ZrN utilizados en su investigación, siguiendo una técnica descrita anteriormente por L.S. Foster y co⁴³. El producto una vez reducido a tamaño muy fino en un molino de bolas se mantuvo en una solución

de etanol utilizada como agente dispersante, en un medio ácido (HCl) que era necesario para mantener una suspensión estable. Las probetas se moldearon durante 15 minutos a una forma elipsoidal y se prensaron hidrostáticamente a 1200 Kg por cm^2 recubriendo previamente cada probeta de una camisa delgada de goma para evitar su rotura. Las probetas se quemaron después en un horno de inducción en una atmósfera con mezcla 1:1 de nitrógeno e hidrógeno a una temperatura de 2000 °C, siendo la porosidad final de las mismas del 19 %.

El análisis químico de estas probetas está dado en la Tabla VIII. En ella puede comprobarse el bajo contenido en nitrógeno de las probetas utilizadas en el referido trabajo con respecto al valor estequiométrico.

Blum⁴⁴ realizó una investigación sobre las condiciones de sinterización del nitruro de circonio y de titanio y otros compuestos refractarios de metales de transición con alto punto de fusión. Este autor encontró que la temperatura de sinterización del ZrN era de 1800 °C. Sin embargo la sinterización a vacío sobre un soporte de grafito causó una carburación de la superficie del ZrN debido a que este compuesto es termodinámicamente menos estable que el ZrC. El referido autor señaló en forma empírica que dicha carburación podía evitarse y mantenerse la estequiometría del material, realizando las experiencias bajo una presión parcial de helio (0,5 at.) y recubriendo el producto con una lámina de tántalo. Dicha lámina serviría como sistema de purificación para las impurezas de oxígeno en el helio, y como pro-

tección de los elementos de grafito del horno.

4.2.2 Caracterización de las probetas

4.2.2.1 Procedimiento experimental

La fabricación de las probetas de nitruro de circonio utilizadas en esta investigación para el estudio de sus propiedades térmicas a temperaturas elevadas presentó ciertas dificultades debido principalmente a no ser fácil conseguir la estequiometría del producto y una densidad cercana a su valor teórico.

Al no contar con el equipo adecuado de prensa y horno para fabricar las probetas fué necesario acudir a diversas compañías posibles fabricantes del ZrN, realizándose gestiones con las siguientes compañías: General Astrometals (California); Carborundum Co. (New York); Norton Co. (Canadá); A.D. Mackay (New York); General Electric Co. (New York) y Varlacoid Chemical Co. (New York).

Las primeras experiencias de sinterizado se encargaron al fabricante A.D. Mackay, realizándose el prensado del ZrN en frío. Los resultados están reflejados en la Tabla X, en donde puede observarse la baja densidad alcanzada en estos primeros ensayos (densidad teórica 7,0 g. por cm^3). A la vista de estos resultados se decidió realizar el prensado en caliente. Estas experiencias se encargaron a la compañía canadiense NORTON Co. efectuando la sinteri-

TABLA X

CARACTERISTICAS DE LAS PROBETAS DE ZrN PRENSADAS EN FRIO⁺

Nº de probeta	Antes de quemar				Después de quemar			
	Longitud	Diámetro	Peso	Densidad	Longitud	Diámetro	Peso	Densidad
1	1,51	2,00	13,074	2,75	1,39	1,83	14,060	3,83
2	1,50	2,00	13,078	2,77	1,39	1,82	14,062	3,88
3	1,75	2,00	16,015	2,92	1,60	1,82	17,014	4,10
4	1,85	2,00	16,082	2,96	1,69	1,81	17,085	3,92

+ Prensadas por A.D. Mackay Inc., New York

zación a 1.900 °C y a una presión de 210 Kg por cm².

Se encargaron cuatro probetas cilíndricas de ZrN de 5,08 cm (2 in.) de diámetro externo por 3,81 cm (1,5 in.) de longitud con un taladro central de 1,27 cm (0,5 in.) de diámetro. Así mismo se encargaron dos probetas cilíndricas de iguales dimensiones en diámetro y de 1,91 cm (0,75 in.) de longitud para utilizarlas como probetas de guarda en las medidas de conductividad térmica en régimen estacionario. La construcción de las probetas en unidades inglesas está justificada por el hecho de que el aparato de conductividad térmica en régimen estacionario exigía probetas con esas dimensiones.

Las probetas se mecanizaron con una máquina HT-LOX, dentro de las tolerancias exigidas y que se darán a describir aquellas en el capítulo de medidas.

4.2.2.2. Análisis químico

Como producto de partida se utilizó polvo de nitruro de circonio con el siguiente análisis típico (suministrado por el fabricante): 84,6 % Zr; 13,5 % N; 0,2 % Fe; 0,8 % H₂; 0,4 % Si; Na, Mg, y Ca como óxidos 0,5 %.

Pudo observarse, una vez mecanizadas las probetas, la existencia de algunas zonas en las mismas con coloración ligeramente más amarilla que otras por lo que se

realizaron diversos análisis químicos para obtener los valores más representativos de las mismas. Los resultados se dan en la Tabla XI, en donde las referencias 1 y 2 se refieren a las probetas cilíndricas utilizadas en las medidas de conductividad térmica y la referencia 3 se refiere a una pequeña probeta aislada para algunas medidas de difusividad térmica y de resistividad eléctrica y que presentó un mayor contenido en nitrógeno.

TABLA XI

ANALISIS QUIMICO DE LAS PROBETAS DE ZrN

Referencia Probeta	Zr ⁺ (%)	N ⁺ † (%)
1	85,8	11,10
	85,8	10,94
2	86	11,12
3	85,2	11,66

† Análisis espectrográfico

† † Análisis Kjeldahl

4.2.2.3 Constantes físicas

Celda unidad

Se realizó un análisis de una probeta de ZrN por difracción con Rayos X. Las líneas producidas en el diagrama Debye-Scherrer pueden atribuirse a una celda F.C.C. de 4,58 Å. Este valor está de acuerdo con los registrados en la bibliografía para este compuesto (Tabla XII).

Densidad

Una vez mecanizadas las probetas para la medida de su conductividad térmica se determinó la densidad de tres de ellas, (Referencias 1,2 y 3), así como los dos anillos de guarda (Referencias G-1 y G-2). Los resultados se dan en la Tabla XIII. La medida se realizó determinando las dimensiones y el peso de las probetas. Los valores obtenidos son iguales a los publicados por otros autores (ver Tabla XII) en la bibliografía.

TABLA XII

CONSTANTES FISICAS DEL ZrN

Referencia	Dimensión celda unidad	Densidad (g cm ⁻³)
Friederich y Sittig ²⁰	-	6,93
Chiotti ²²	4,63 a.u.	7,00
Van Arkel ⁴⁵	4,61 k X	7,18
Becker y Ebert ⁴⁶	4,63 k X	7,00
Duwez y Odell ⁴⁷	4,576 Å	-
Baker ⁴⁸	4,5745 ± 0,0001 Å	-
Este trabajo	4,58 Å	7,0

TABLA XIII

DENSIDAD DE LAS PROBETAS DE ZrN

Probeta	Longitud media (cm)	Diámetro exterior (cm)	Diámetro interior (cm)	Volumen medio (cm ³)	Peso (g)	Densidad (gcm ⁻³)
1	3,787	4,975	1,254	68,9	483,2	7,01 ± 0,02
2	3,784	4,972	1,242	68,89	485,8	7,05 ± 0,02
3	3,803	4,972	1,246	69,20	487,4	7,04 ± 0,1
G - 1	1,891	4,970	1,226	34,45	242,5	7,04 ± 0,1
G - 2	1,799	4,970	1,246	32,71	229,5	7,02 ± 0,1

Capítulo V

DILATACION
TERMICA DEL
MONOCARBURO
DE URANIO

CAPITULO V

5.- Expansión térmica del monocarburo de uranio

5.1 Procedimiento experimental y equipo

5.1.1 Descripción del equipo de medida

a) Horno de resistencia de grafito

El elemento de calefacción de este horno, ya descrito en la bibliografía²⁷, consiste en un tubo de grafito de 760 m/m de longitud, 50 m/m de diámetro exterior y 38 m/m de diámetro interior. Este tubo está rodeado por una capa de negro de carbón de 76 m/m de espesor. Durante la operación la longitud de la zona caliente calentada de forma uniforme se extiende alrededor de 250 m/m en el centro del elemento calefactor.

Todo el conjunto está contenido en una carcasa de acero refrigerada exteriormente mediante tubos de cobre, diseñada para soportar presiones hasta 20 Kg por cm². El interior de la carcasa está cubierto totalmente con una pintura aislante para temperaturas elevadas para evitar posibles cortocircuitos entre el calefactor y aquella a través del negro de carbón.

El horno se calienta por corriente continua. La conexión eléctrica se realiza a través de las dos bridas laterales de la carcasa que están aisladas eléctricamente. La corriente pasa a través de unos electrodos de cobre, refrige

rados por agua, al elemento calefactor de grafito.

La carcasa del horno lleva acopladas a cada lado tres mirillas que permiten el acceso visual a la zona central interior del horno, mediante tubos de grafito que atraviesan a la capa aislante y al elemento calefactor. Por un lateral del horno está situado el extensómetro óptico que permite apreciar los cambios dimensionales de la probeta. Por el otro lado se realiza la iluminación de la probeta para poder ver los hilos de tungsteno acoplados en la misma. También se efectúa por este lado la lectura de la temperatura en el interior del horno, cuando ésta alcanza un valor superior a los 1000 °C. El conjunto del horno se da en la Figura 4.

b& Extensómetro óptico

Este instrumento consiste en dos microscopios montados sobre una barra de INVAR. La separación entre los microscopios puede variarse entre 50 m/m y 250 m/m. Los microscopios poseen una ampliación de 50 aumentos, y pueden leer $\pm 0,0005$ m/m por división en un total de escala de 2 m/m en cada microscopio. Una fotografía del conjunto se da en la Figura 5. Antes de iniciar las experiencias se realizó una calibración de ambos microscopios con un micrómetro. Los datos experimentales de la misma están contenidos en la Tabla XIV.

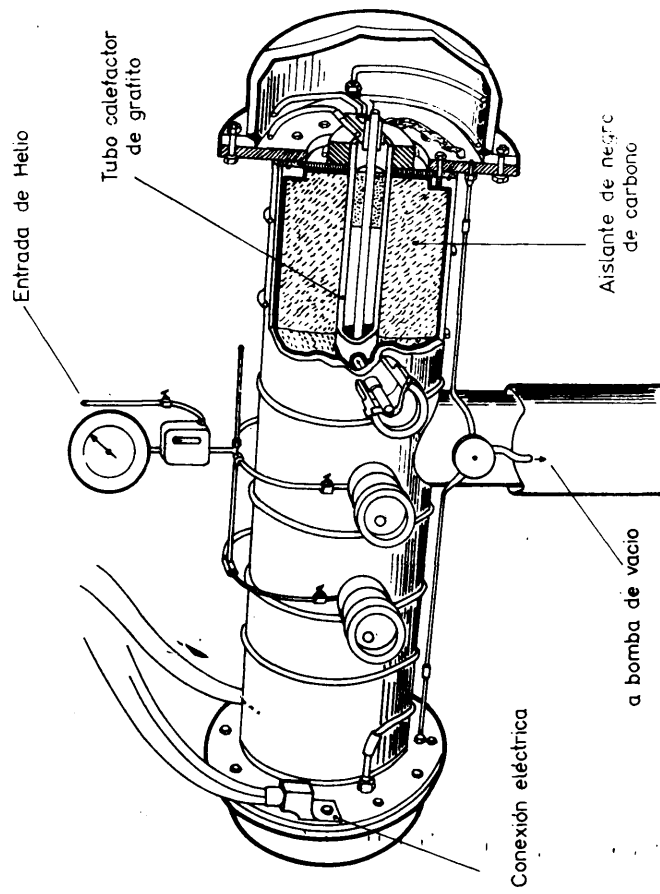


Fig. 4. - Horno de ensayos de dilatación térmica hasta 3000°C.

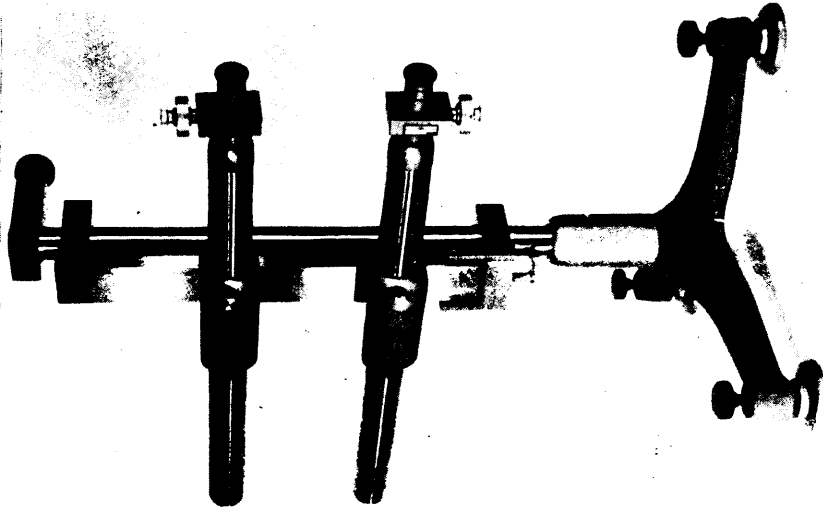


Fig. 5. - Extensómetro óptico.

TABLA XIV

DATOS DE CALIBRACION DE LOS MICROSCOPIOS

DEL EXTENSOMETRO OPTICO

MICROSCOPIO REF. 414			MICROSCOPIO REF. 347		
Lectura micrométrica ()	Lectura microscopio media	Corrección	Lectura micrométrica ()	Lectura microscopio media	Corrección
0	0,09967		0	0,10015	-0,00015
5	0,09516	-0,00016	5	0,09622	-0,00122
10	0,09041	-0,00041	10	0,09191	-0,00191
15	0,08570	-0,00070	15	0,08786	-0,00286
20	0,08088	-0,00088	20	0,08375	-0,00375
30	0,07176	-0,00176	30	0,07521	-0,00521
50	0,05315	-0,00315	50	0,05844	-0,00844
70	0,03448	-0,00448	70	0,04575	-0,01075
0	0,09954	+0,00046	0	0,10015	
5	0,10382	+0,00118	5	0,10442	+0,00058
10	0,10840	+0,00160	10	0,10852	+0,00148
15	0,11272	+0,00228	15	0,11245	+0,00255
20	0,11718	+0,00282	20	0,11680	+0,00320
30	0,12714	+0,00286	30	0,12502	+0,00498
50	0,14553	+0,00447	50	0,14238	+0,00762
70	0,16413	+0,00587	70	0,15976	+0,01024

c) Equipo de termopares y pirómetro óptico

La medida de la temperatura hasta 1000 °C se realizó mediante termopares de Pt - Pt con 10 % Rh envueltos en una funda de acero inoxidable. Los dos termopares se introdujeron por la parte superior del horno en la zona central del mismo por encima de la probeta. El potenciómetro y equipo auxiliar es el mismo al descrito con detalle en el Capítulo 7.

Por encima de los 1000 °C, se sacaron los dos termopares del horno, sellando los taladros con Apiezon W. Durante esta operación se aumentó el caudal de helio al interior del horno con objeto de evitar la posible oxidación de la resistencia de grafito. Las medidas de temperatura se realizaron a partir de esta temperatura con un pirómetro óptico (Modelo 8626-c, Leeds-Northrup).

El pirómetro se calibró previamente frente a una lámpara General Electric contrastada por el National Bureau of Standard. En la Tabla XV se da la hoja de calibrado del referido pirómetro. En la Tabla XVI figuran los valores de la absorción de temperatura por las dos placas de vidrio PYREX acopladas en las mirillas que fueron determinados con el mismo equipo.

TABLA XV

DATOS DE CALIBRACION DEL PIROMETRO OPTICO

Temperatura lámpara (°C)	Intensidad lámpara (amp.)	Escala pirometro	Lectura del pirometro		Lectura media (°C)	Corrección del pirometro (°C)
			Alta	Baja		
1000	13,54	L	997 999 999	997 996 997		
1200	16,29	L	1197 1197 1198	1196 1192 1195	997 1196	+ 3 + 4
1200	16,29	H	1200 1200 1200	1198 1198 1198	1199	+ 1
1600	24,00	H	1593 1596 1596	1594 1592 1593	1594	+ 6
1600	24,00	H ⁺	1587 1595 1595	1587 1592 1592	1591	+ 9
2000	33,79	H ⁺	1998 1995 1989 1994	1989 1990 1990 1988	1992	+ 8

TABLA XVI

ABSORCION DE LAS VENTANAS DE PIREX
DEL HORNO DE EXPANSION

Temperatura (°C)	Ventana 1 (°C)	Ventana 2 (°C)
1000	+ 6	+ 4
1500	+ 28	+ 27
2000	+ 49	+ 52

5.1.2 Método de operación

Las determinaciones de expansión térmica se realizaron observando los desplazamientos relativos de los pequeños alambres de tungsteno embutidos perpendicularmente en los extremos de las probetas. Las muestras se calentaron en el horno en una atmósfera de helio (0,5 at). Antes de comenzar las experiencias se desgasificó el horno mediante un vacío previo.

Se realizaron seis lecturas para determinar la posición de cada uno de los cuatro puntos de referencia en cada temperatura de medida. De esta forma los errores en cada medida fueron menores del 1 % en el intervalo desde la temperatura ambiente hasta 1000 °C y menores de 1,5 % en el inter

valo entre 1000 y 2000 °C.

Los intervalos de temperatura en cada medida fueron de 100 a 150 °C para las muestras con composición en carbono menor que la estequiométrica, y de 200 °C en aquellas otras con contenido en carbono más alto. La temperatura máxima alcanzada con los primeros fué de 1000 °C y para las segundas de 2000 °C. La fluctuación máxima de la temperatura durante las medidas de desplazamiento de los cuatro hilos fue de ± 10 °C en el intervalo de los termopares (hasta 1000 °C) y de ± 15 °C en el intervalo del pirómetro óptico. Las lecturas se realizaron a una temperatura estacionaria y no se observaron cambios en los desplazamientos de los hilos durante las lecturas.

5.2. Datos experimentales

5.2.1 Mezclas II-UC con contenido en carbono menor del 4,8 %.

Las curvas de expansión térmica en función de la temperatura para las muestras con un contenido en carbono menor de 4,8 % en peso están representadas en la Figura 6 (a, b, c, d). Los coeficientes medios lineales de expansión térmica durante el primer ciclo de calefacción se dan en la Tabla XVII.

Un estudio comparativo de estas curvas muestra que por encima de 600 °C, al incrementarse el contenido de carbón de las probetas decrece su expansión térmica (Tabla XVIII).

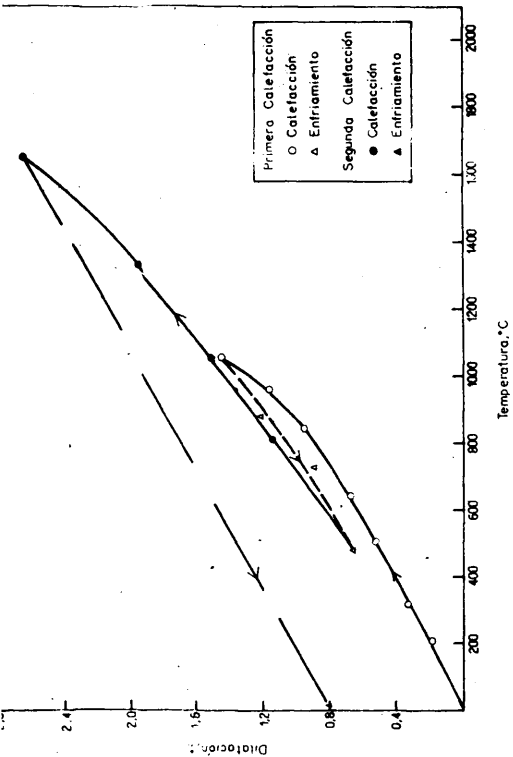


Fig. 8A Dilatación Térmica de Monocarburo de Uranio Fundido en Horno de Arco 4.35 °C

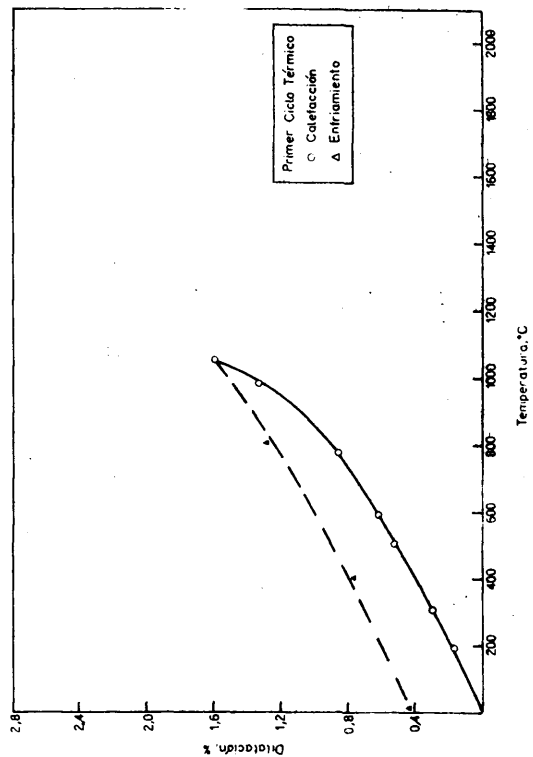


Fig. 8B Dilatación Térmica de Monocarburo de Uranio Fundido en Horno de Arco 4.43 °C

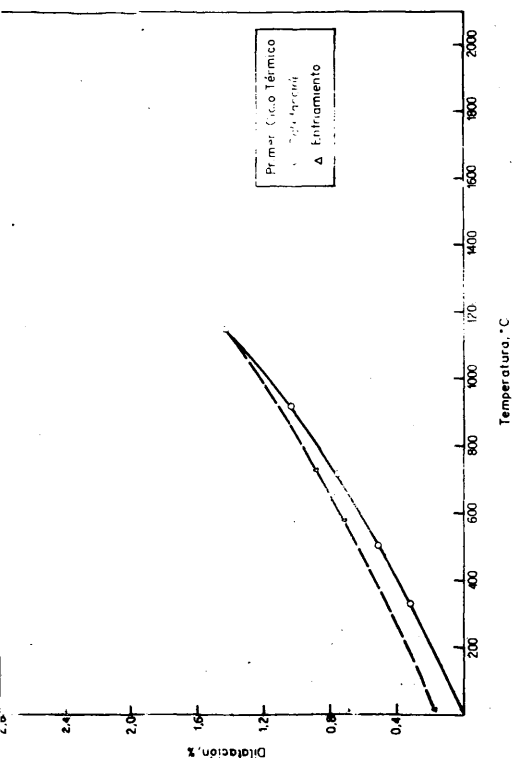


Fig. 8C Dilatación Térmica de Monocarburo de Uranio Fundido en Horno de Arco 4.59 °C

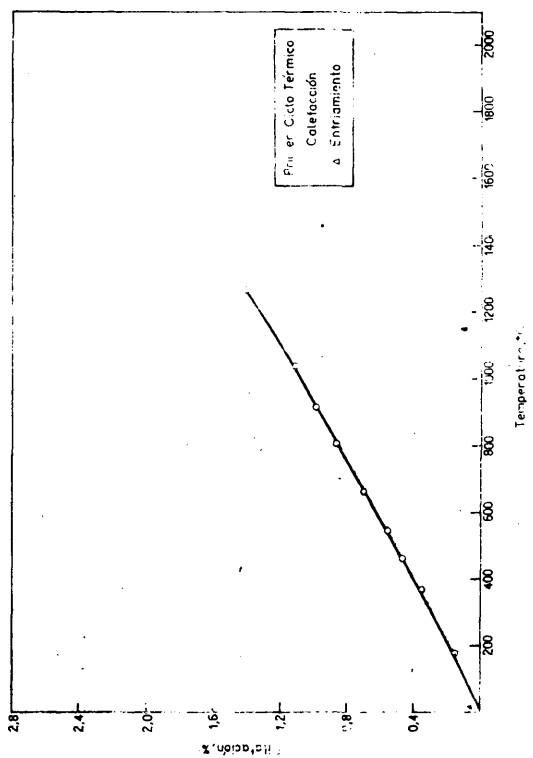


Fig. 8D Dilatación Térmica de Monocarburo de Uranio Fundido en Horno de Arco 4.7 °C

TABLA XVII

COEFICIENTES MEDIOS LINEALES DE EXPANSION TERMICA DE MUESTRAS
DE UC CONTENIDO EN CARBONO MENOR DE 4,8 % PESO (HASTA 900°C)

Intervalo de temperatura °C	Coeficiente (/°C) (x 10 ⁶)			
	DH - 303 (4,35 % C)	DH - 304 (4,43 % C)	DH - 305 (4,59 % C)	DH - 318 (4,71 % C)
12 - 100	10,2	9,7	10,2	9,1
100 - 200	10,0	10,0	9,5	10,5
200 - 300	10,0	10,0	10,5	10,0
300 - 400	10,5	10,5	10,5	11,0
400 - 500	11,5	12,0	11,0	11,0
500 - 600	12,0	12,0	11,5	11,0
600 - 700	12,5	13,0	12,0	11,5
700 - 800	13,5	13,5	13,0	11,5
800 - 900	15,5	10,5	14,0	12,0

TABLA XVIII

EXPANSION TERMICA DE MUESTRAS UC₁ \pm x

Temperatura °C	Expansión (%)								
	Contenido en carbón de la probeta (% en peso)								
	4	4 4	4,59	4,71	4,9	5,04	5,05	5,08	5,24
100	0,09	0,09	0,09	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
200	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,18	0,18
300	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29
400	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,39	0,40
500	0,52	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,50	0,52
600	0,64	0,63	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62	0,60	0,64
700	0,76	0,76	0,75	0,74	0,74	0,74	0,74	0,70	0,76
800	0,90	0,90	0,87	0,85	0,85	0,85	0,85	0,83	0,89
900	1,05	1,10	1,01	0,97	0,97	0,98	0,97	0,94	1,02
1000	-	-	-	-	1,10	1,10	1,10	1,08	1,15
1200	-	-	-	-	1,35	1,35	1,35	1,30	1,42
1400	-	-	-	-	1,61	1,61	1,62	1,55	1,70
1600	-	-	-	-	1,89	1,89	1,89	1,80	1,99
1800	-	-	-	-	2,17	2,17	2,18	2,07	2,27
2000	-	-	-	-	2,46	2,46	2,46	2,34	-

Por otra parte puede observarse que la pendiente de las curvas va incrementándose lentamente hasta 800 °C, existiendo en el intervalo de temperatura de 800 a 900 °C un rápido incremento de dicha pendiente.

Las muestras presentaron una deformación permanente de 0,2 a 0,4 % cuando se calentaron hasta 1100 °C. La muestra con un contenido en carbono del 4,35 % en peso se sometió a una segunda calefacción, hasta 1600 °C y presentó una deformación permanente de 0,8 % (Figura 6 a).

5.2.2 Mezclas UC-UC₂ con contenido en carbono mayor del 4,8%.

Los resultados obtenidos en las probetas con un contenido en carbono mayor de 4,8 % en peso están representados en la Figura 7 (a,b,c,d,e) (Tablas XVIII y XIX). No existe influencia del contenido en carbono sobre la expansión hasta la concentración de 5,05 % C en peso. Las muestras con un contenido mayor a éste difieren sin embargo en su expansión térmica, más elevada que las anteriores. La muestra con 5,08 % en peso de carbono tuvo una expansión térmica más baja, mientras que la de 5,24 % tuvo una expansión térmica más alta. Las diferencias entre la expansión de la última muestra y las anteriores comenzó por encima de 1000°C.

El coeficiente de expansión térmica lineal de las probetas con un contenido entre 4,7 % y 5,05 % en carbono se calculó ajustando los resultados experimentales obtenidos en

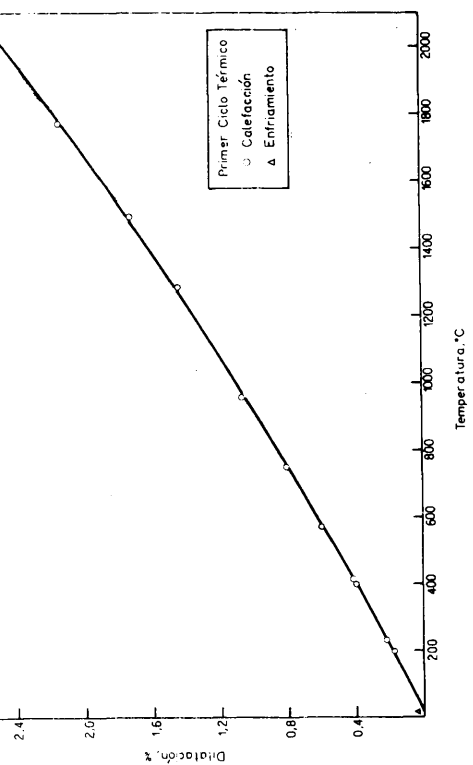


Fig.7(a) Dilatación Térmica de Monocarburo de Uranio Fundido en Horno de Arco 4.9 % C

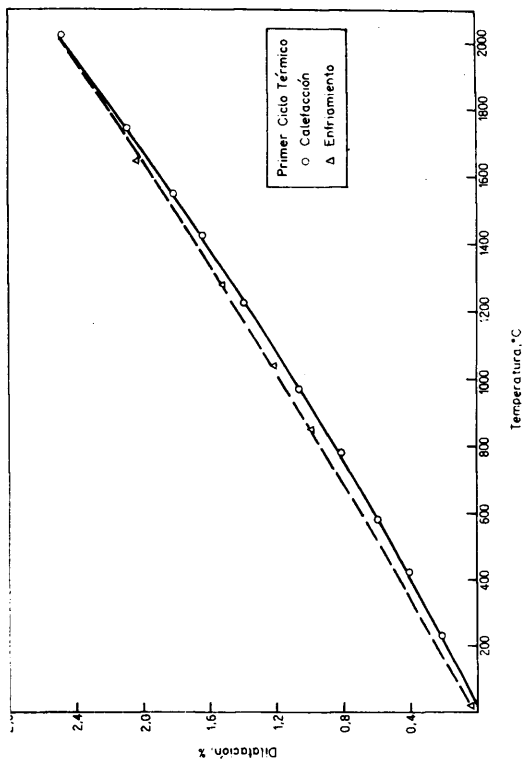


Fig.7(b) Dilatación Térmica de Monocarburo de Uranio Fundido en Horno de Arco 5.04 % C

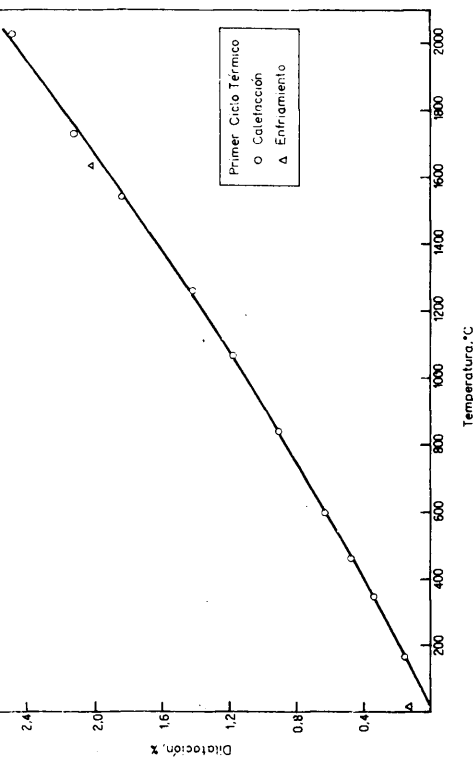


Fig.7(c) Dilatación Térmica de Monocarburo de Uranio Fundido en Horno de Arco 5.05 % C

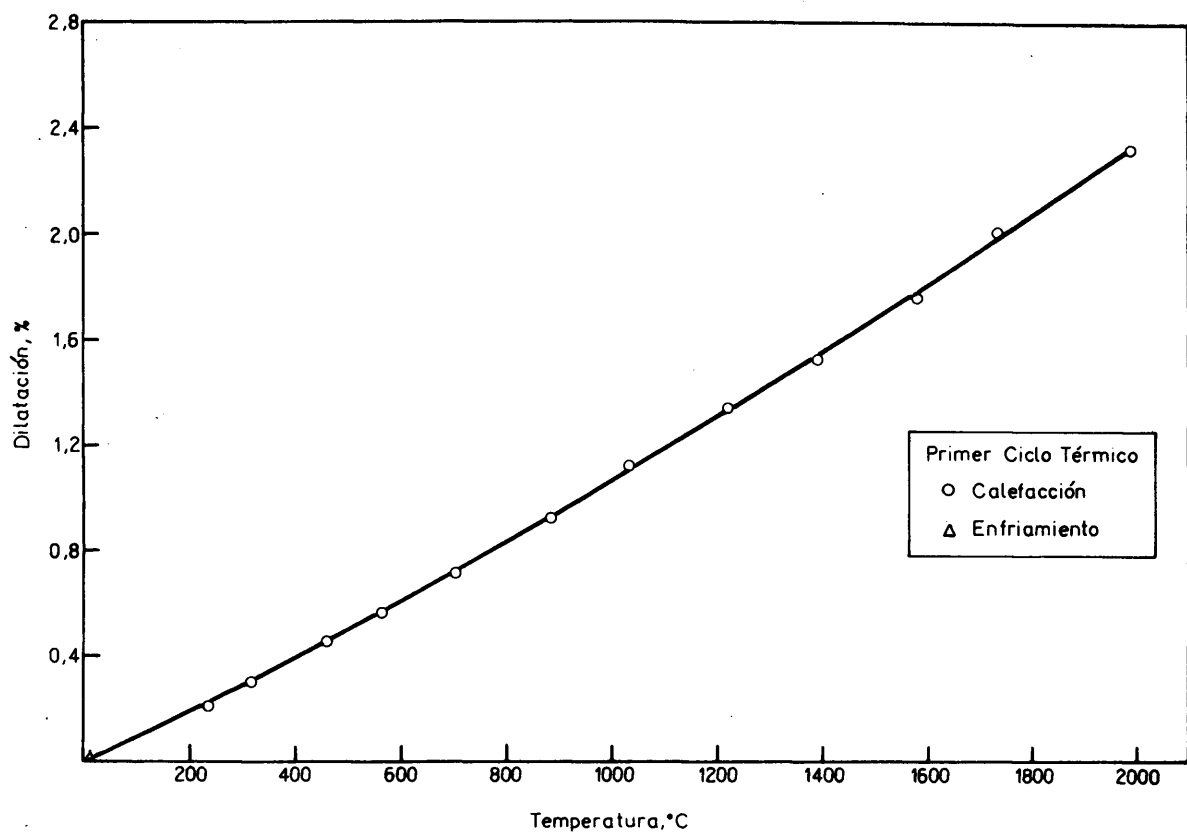


Fig.7(d) Dilatación Térmica de Monocarburo de Uranio Fundido en Horno de Arco 5,08 % C

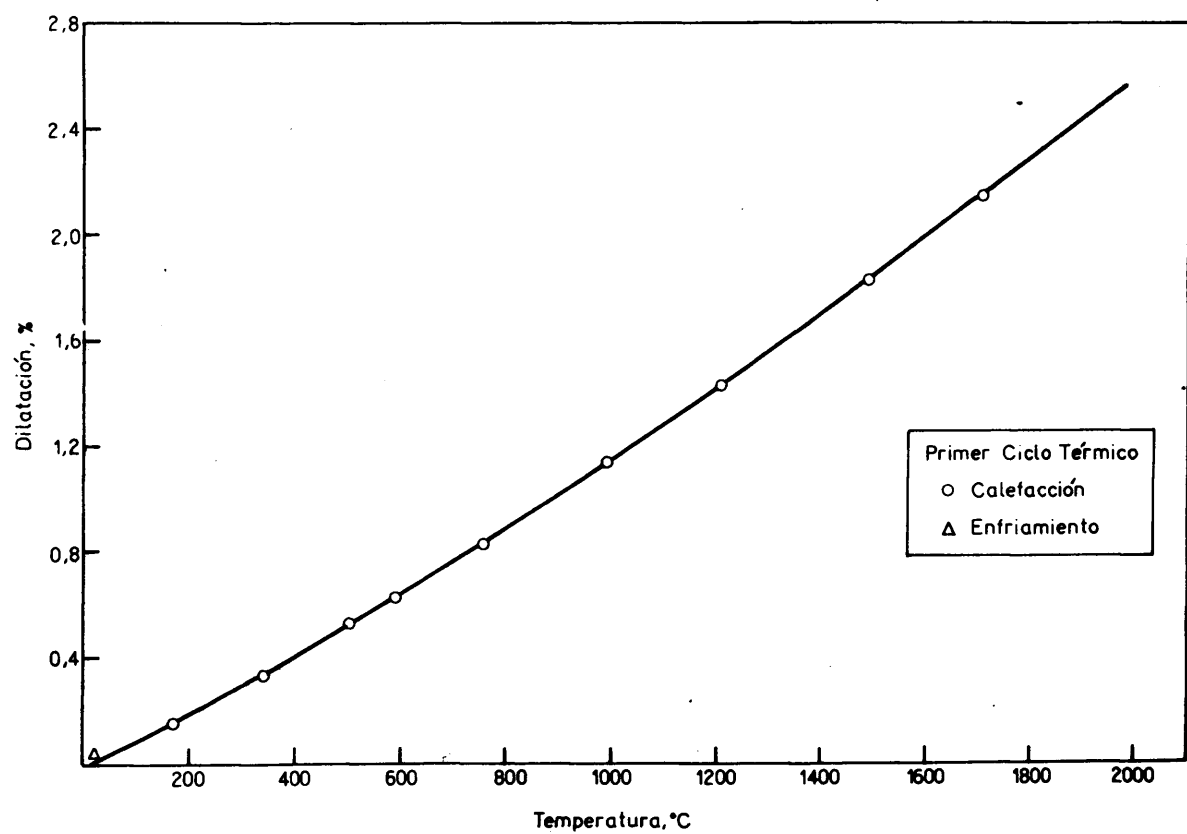


Fig.7(e) Dilatación Térmica de Monocarburo de Uranio Fundido en Horno de Arco 5,24 % C

TABLA XIX

COEFICIENTES MEDIOS LINEALES DE EXPANSION TERMICA DE MUESTRAS
DE UC CON CONTENIDO EN CARBONO MAYOR DEL 4,8 % PESO

Intervalo de temperatura °C	Coeficiente ($/^{\circ}\text{C}$) ($\times 10^6$)			
	HT- 44 (4,9 % peso C)	DH - 308 (5,04 % peso C)	DH - 301 (5,05 % peso C)	DH - 302 (5,08 % peso C)
- 200	10,1	9,8	10,1	9,0
- 400	10,3	10,5	10,8	10,8
- 600	11,3	11,3	11,0	10,8
- 800	11,8	12,3	11,8	11,3
- 1000	12,3	12,3	12,0	11,8
- 1200	12,5	12,5	12,5	12,0
- 1400	13,0	13,0	13,5	12,5
- 1600	14,0	13,5	13,5	13,0
- 1800	14,0	14,0	14,5	13,0
- 2000	14,5	14,5	14,5	13,5
- 1000	11,2	11,2	11,1	10,8

dicho intervalo por el método de mínimos cuadrados. Dicho cálculo se realizó con una máquina IBM-7090, obteniéndose la siguiente ecuación que expresa aquellos resultados con un error menor del 2 %.

$$L = L_0 (0,9998 + 1,004 \times 10^{-5} t + 1,17 \times 10^{-9} t^2)$$

$$20 \text{ } ^\circ\text{C} < t < 2000 \text{ } ^\circ\text{C}$$

donde L_0 y L son longitudes a $20 \text{ } ^\circ\text{C}$ y $t \text{ } ^\circ\text{C}$ respectivamente. Dicha ecuación así como los datos experimentales que se utilizaron fueron representados por la propia calculadora y se dan en la Figura 8.

5.3. Discusión de los resultados

5.3.1 Efecto del contenido en carbono sobre la expansión térmica de mezclas U - UC.

Existe una gran cantidad de información sobre microestructuras de UC que tienen contenidos de carbono hasta 4,8 % en peso. Las figuras 9a y 9b son fotomicrografías de UC con 4,6 y 4,8 % en peso de carbono. En ellas puede observarse la existencia de uranio libre. Este uranio está localizado en los límites de grano de UC y en el interior de los mismos.

Es posible predecir la influencia del uranio libre sobre las propiedades del carburo de uranio. La transformación $\alpha - \beta$ en el uranio ocurre a $690 \text{ } ^\circ\text{C}$ y la transformación

THERMAL EXPANSION OF UC (5.04 % wtC)

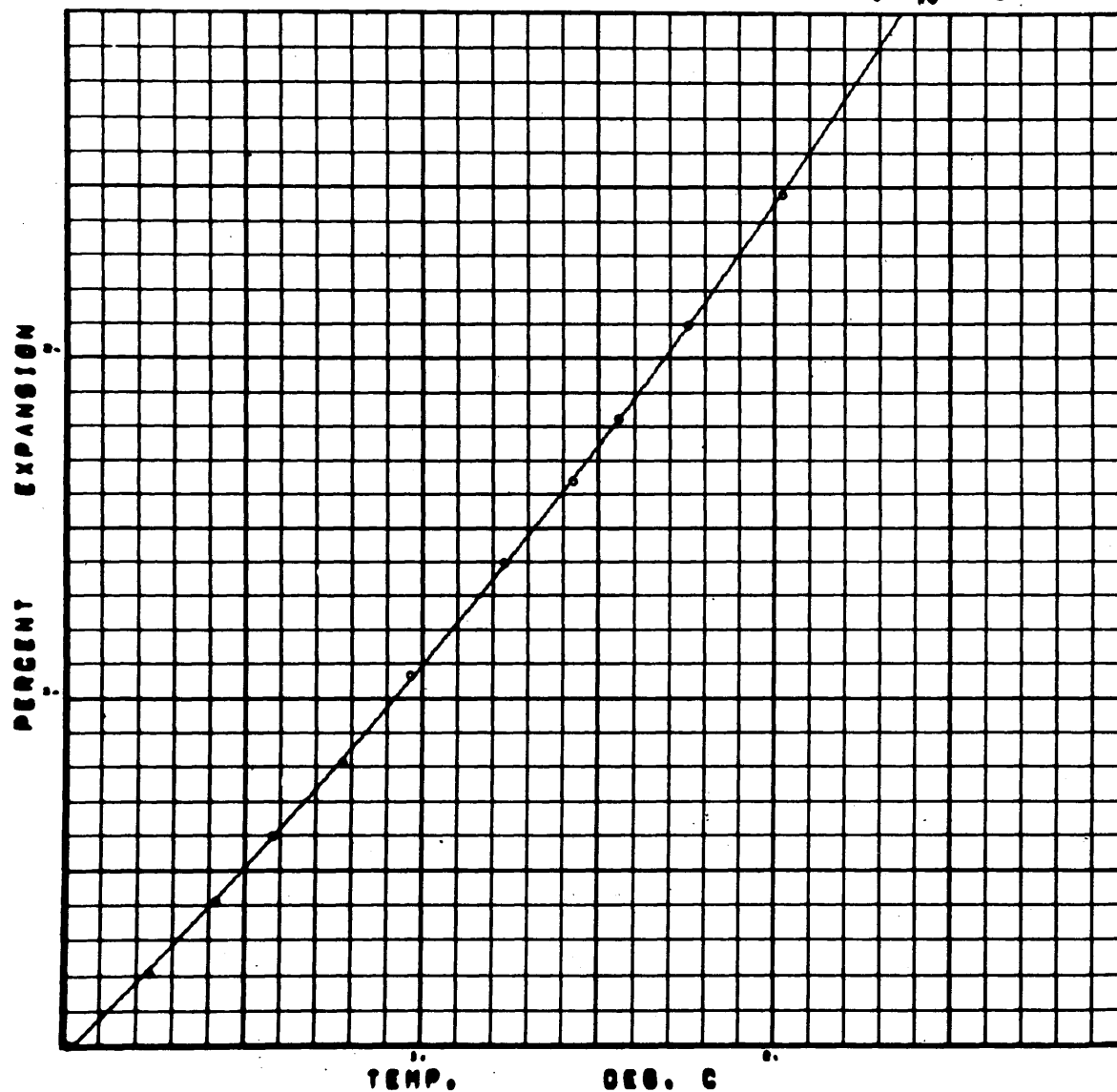


Fig.8 Expansión Térmica Lineal del Monocarburo de Uranio, 5.04%C

IBM-7090

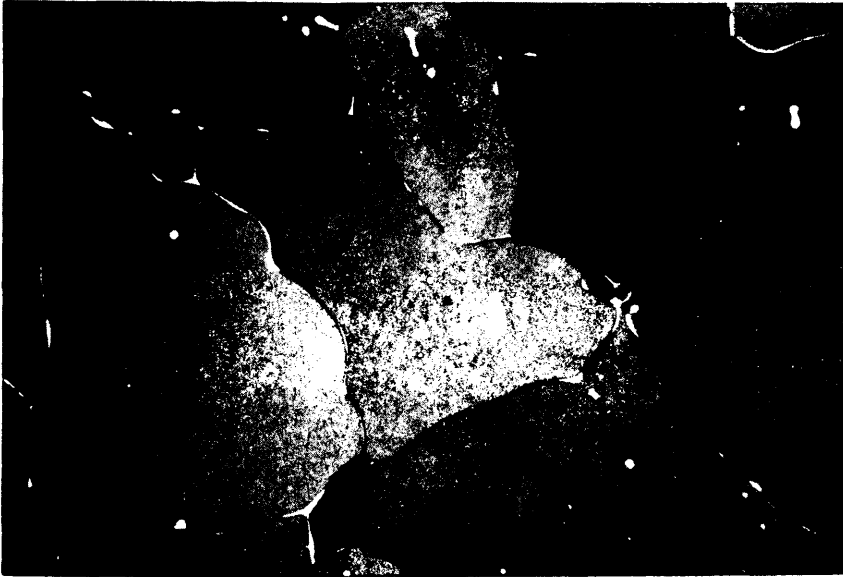


Fig 9(a) Fotomicrografía de una mezcla hipoestequiométrica de U y UC (4,6% peso C) fundida en un horno de arco.



Fig 9(b) Fotomicrografía de UC estequiométrico (4,8% peso C) fundido en un horno de arco.

$\beta \rightarrow \gamma$ ocurre a 780 °C. Aunque existe una gran variación en los datos de expansión térmica publicados en la bibliografía para el uranio metal, varios investigadores⁴⁹ han observado un cambio aproximado del 30 % de la expansión térmica lineal total del uranio durante la primera transformación, y del 20 % durante la segunda.

Los efectos de estas dos transformaciones pueden deducirse al observar el incremento que existe en los valores de la expansión térmica dados en la Figura 6 y en las Tablas XVII y XVIII. Hasta 600 °C los datos de expansión térmica para aquellas muestras son similares comprobándose que no existe influencia del uranio libre hasta esta temperatura. Sin embargo alrededor de los 700 °C se pudo observar sin embargo una variación entre las probetas de composición UC_{1-x} y UC. Kalish y co.¹⁰ muestran en sus resultados para probetas sinterizadas con 4,4 % en peso de carbono, una inflexión en la curva de expansión sobre las 660 °C que puede también asociarse a dicha transformación.

La diferencia entre los valores de expansión térmica de muestras de UC_{1-x} y UC aumenta alrededor de los 800 °C probablemente debido a la influencia de la transformación $\beta \rightarrow \gamma$ del uranio que ocurre a 780 °C.

La pendiente de la curva de las probetas U - UC se incrementa rápidamente por encima de 850 °C. Este rápido incremento ha sido también observado por otros autores¹³ y pue

de atribuirse así mismo al uranio libre, ya que el coeficiente de expansión térmica del uranio fase γ es más elevado. Por otra parte existe probablemente al llegar cerca de su punto de fusión una relajación de las fuerzas en los límites de grano que estaban acumuladas durante el ciclo de calefacción y aquellas presentes desde el proceso de fundición.

Se realizaron cálculos teóricos para predecir las diferencias causadas por la presencia de uranio libre en los valores de la expansión térmica de muestras que tenían contenido diferente en carbono. Una comparación de estos resultados con aquellos obtenidos experimentalmente se da en la Tabla XX. Hay una ligera diferencia en los valores a 700 °C. Esta puede explicarse por la imprecisión en los datos⁴⁹ de expansión térmica del uranio a esta temperatura, o bien es posible que el efecto de la transformación $\beta \rightarrow \gamma$ del uranio a 770 °C sea parcialmente absorbido por la probeta.

5.3.2 Efecto del contenido en carbono sobre la expansión térmica de mezclas UC-UC₂.

La Figura 10a) muestra la microestructura de una probeta con 5,1 % peso de carbono. Puede observarse la estructura Windmanstätten típica del UC₂ que se encuentra en la matriz de UC.

TABLA XX

VALORES TEÓRICOS Y EXPERIMENTALES DE
LA EXPANSION TERMICA DE MEZCLAS U-UC

Temperatura °C	Expansión (%)			
	Muestra \div 4,35 % peso C		Muestra = 4,59 % peso C	
	Valor teórico de U \pm UC	Valor experimental	Valor teórico de U \pm UC	Valor experimental
100	0, 09	0, 09	0, 09	0, 09
200	0, 19	0, 19	0, 19	0, 19
400	0, 41	0, 40	0, 40	0, 40
600	0, 64	0, 64	0, 63	0, 62
700	0, 79	0, 76	0, 76	0, 75
800	0, 92	0, 90	0, 88	0, 87
900	1, 05	1, 05	1,01	1,01

Los valores de la expansión térmica se dan en la Tabla XIX. No se observó ninguna diferencia en los resultados de las tres probetas con contenido en carbono entre 4,9 y 5,05 en peso. Sin embargo pudieron apreciarse algunas diferencias en las probetas con un contenido en carbono más elevado. Debido al limitado número de probetas medidas (5,08 %, 5,24 %, Tabla XIX) no puede predecirse de esta investigación la expansión térmica de aquellos materiales con un contenido en carbono mayor de 5,05 % en peso. Algunos autores⁵⁰ han encontrado también cambios en las propiedades mecánicas y físicas del carburo de uranio con contenido en carbono por encima de su composición estequiométrica, cuando calentaron las muestras a temperaturas entre 1100 °C y 1800 °C. Dichos autores sugieren que dichos cambios pueden ser debidos a la formación del compuesto intermedio U_2C_3 . La existencia de este compuesto observó en la probeta que contenía 5,24 % en peso de carbono según puede verse en la Figura 10 (b) en donde se da una microestructura de dicha probeta. La presencia de U_2C_3 puede ser la explicación de nuestros resultados para probetas con un contenido en carbono mayor del 5,05 % en peso.

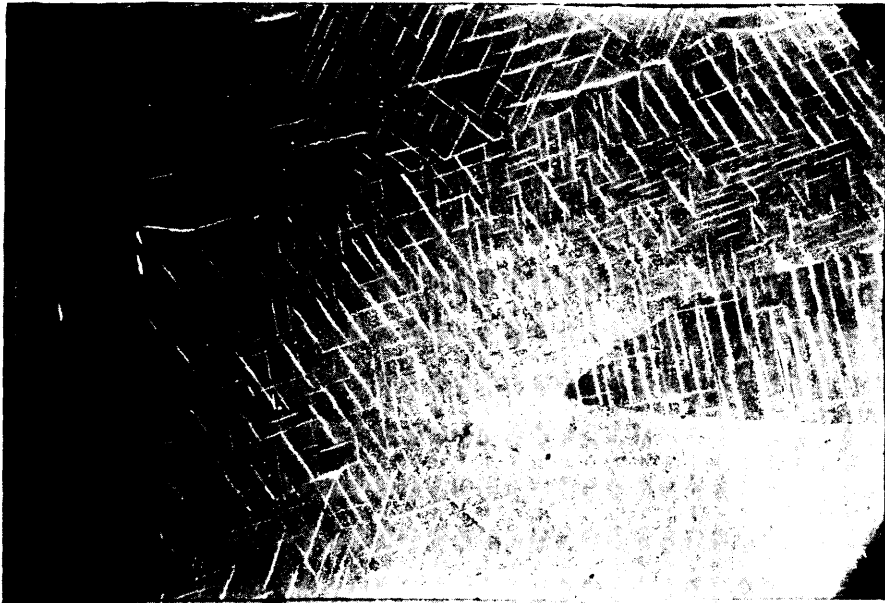


Fig 10 (a) Fotomicrografía de una mezcla hiperestequiométrica de UC y UC₂ (5.1% peso C) fundida en un horno de arco.

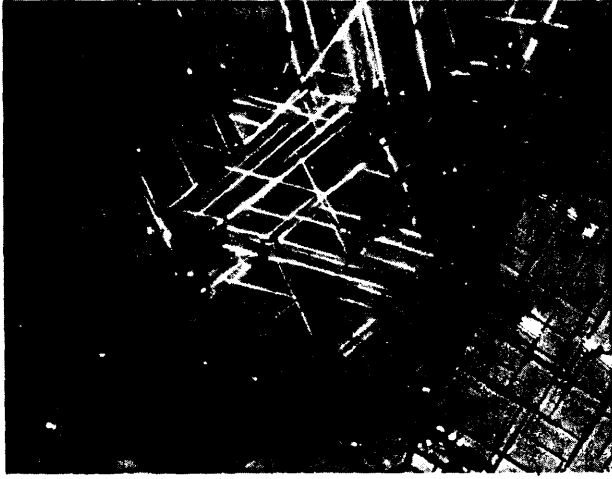


Fig 10(b) Fotomicrografía de una mezcla hiperestequiométrica de UC y UC₂ (5.2% peso C) después de un tratamiento térmico a 2000 °C

Capítulo VI

DILATACION
TERMICA DEL
SESQUICARBURO
DE URANIO

CAPITULO VI

5.- Expansión térmica del sesquicarburo de uranio

6.1 Procedimiento experimental y equipo

6.1.1. Descripción del equipo de medida

Como equipo de medida se utilizó el ya descrito en el capítulo anterior.

6.1.2 Método de operación

La determinación de la expansión térmica se realizó siguiendo la misma técnica utilizada para el monocarburo de uranio.

Los intervalos de temperatura en cada medida fueron de 200 °C hasta alcanzar la temperatura de 1700 °C valor aproximado señalado por la bibliografía para iniciarse la descomposición del U_2C_3 a UC y UC_2 . A partir de dicha temperatura las medidas de dilatación se realizaron sin interrupción hasta llegar a los 2000 °C con objeto de seguir la dilatación producida por aquella reacción.

6.2. Datos experimentales

Las curvas de dilatación térmica de las dos pro_{betas} investigadas están representadas en la Figura 11.

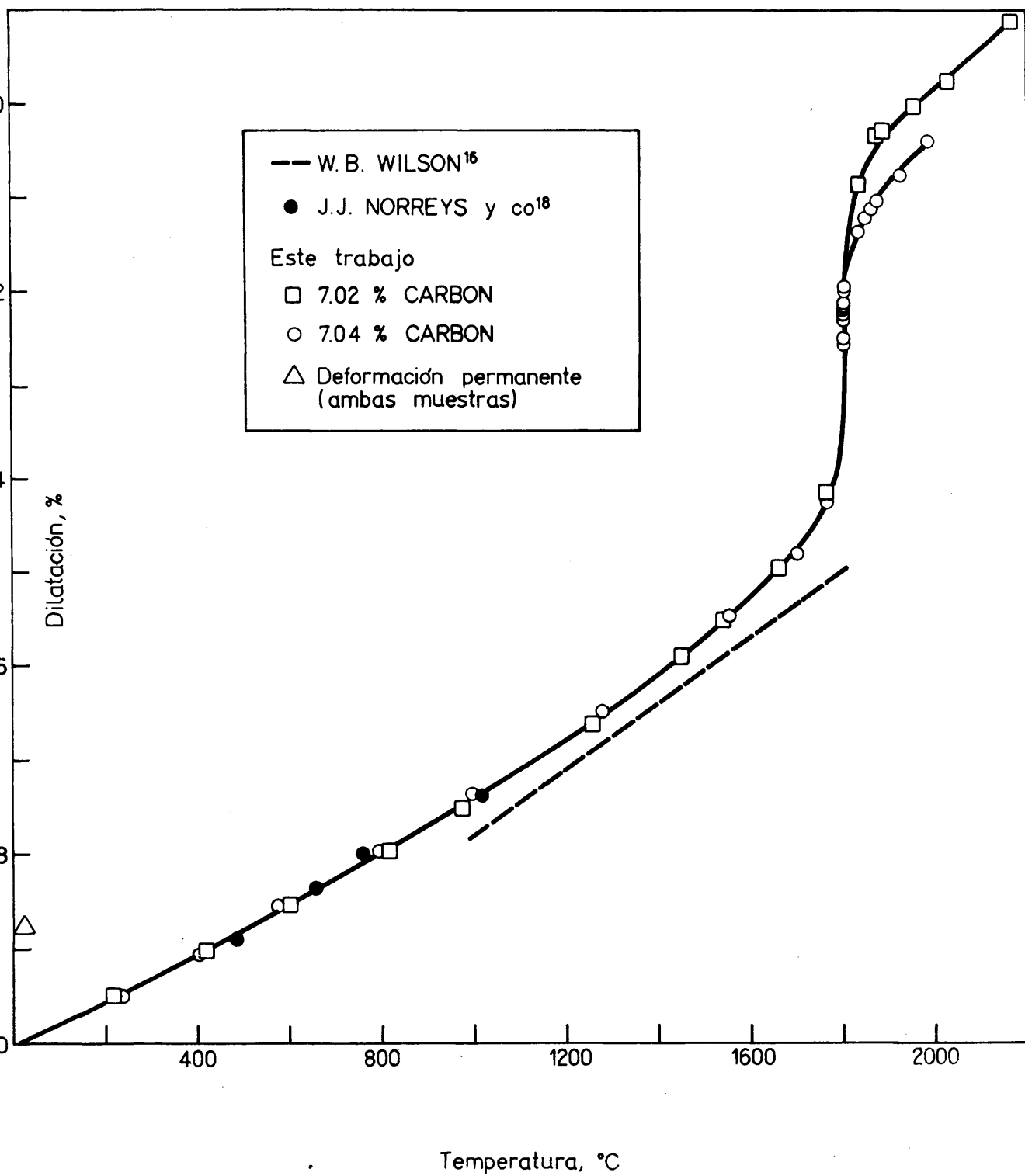


Fig.11 Dilatación Térmica Lineal del Sesquicarburo de Uranio

En ella puede observarse que no existe apenas diferencia entre la expansión de las dos probetas hasta los 1800 °C. El coeficiente medio lineal de la expansión térmica durante el primer ciclo de calefacción se da en la Tabla XXI. Dicho coeficiente fué incrementándose suavemente en la temperatura hasta cerca de los 1700 °C.

Por encima de los 1700 °C este coeficiente se elevó rápidamente. La dilatación en ambas probetas fué mucho más pronunciada alrededor de 1780 °C en donde se registró un notable incremento en la longitud de las mismas aún manteniendo constante la temperatura. La probeta con un contenido de 7,02 % en peso de carbono que presentó una expansión térmica más elevada por encima de la temperatura de descomposición se calentó a una velocidad de 4 °C por minuto. La probeta con un contenido en carbono de 7,04 % en peso se calentó más lentamente (alrededor de 0,4 °C por minuto) por encima de los 1750 °C, y se siguió la dilatación durante las tres horas que tardó en llevarse a cabo.

Se observó una deformación permanente similar en ambas probetas igual a 0,5 %.

La expansión térmica lineal se calculó ajustando los resultados experimentales obtenidos para ambas probetas por el método de mínimos cuadrados. Dicho cálculo se realizó con una máquina IBM-7090, obteniéndose la si-

TABLA XXI

COEFICIENTE MEDIO LINEAL DE EXPANSION TERMICA
DEL SESQUICARBURO DE URANIO

Intervalo de temperatura °C	Coeficiente Medio (/°C) (x 10 ⁶)	Intervalo de temperatura °C	Coeficiente Medio (/°C) (x 10 ⁶)
20 -100	10, 0	800 - 900	11, 3
100 -200	10, 0	900 - 1000	11, 7
200 -300	10,0	1000 - 1100	12, 0
300 -400	10, 5	1100 - 1200	12, 8
400 -500	10, 5	1200 - 1300	13, 4
500 -600	10, 5	1300 - 1400	14, 0
600 -700	10, 5	1400 - 1500	16, 3
700 -800	11,0	1600 - 1700	21, 4

guiente ecuación:

$$\ell = \ell_0 (0,99974 + 1,077 \times 10^{-5}t - 1,69 \times 10^{-9}t^2 + 1,55 \times 10^{-12}t^3) \quad 20 \text{ }^{\circ}\text{C} < t < 1700 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

donde ℓ_0 y ℓ son longitudes a 20 °C y t °C respectivamente. La desviación entre los valores obtenidos por esta curva y los datos experimentales fué menor del 2 %. Una representación de los mismos realizada por la propia máquina se dá en la Figura 12.

6.3 Discusión de los resultados

Los primeros datos de expansión térmica del U_2C_3 dados por W.B. Wilson¹⁶ en 1960 se obtuvieron en probetas con un contenido en carbono de 6,6 % algo bajo si se compara con el valor estequiométrico de 7,0 %. Esta diferencia en el contenido en carbono, unido a las posibles impurezas presentes en la muestra y a las diferentes técnicas de medida, es probablemente la causa de la discrepancia con nuestros resultados que alcanza alrededor del 15 % a la temperatura de 1000 °C: El referido autor llevó las muestras de U_2C_3 hasta su temperatura de descomposición obteniendo un valor de 1840° con un error absoluto de ± 20 °C para dicha temperatura. Dicho valor es algo más alto que los que aparecen en la bibliografía. Mallet² en 1951 señaló que el U_2C_3 era estable hasta alrededor de 1800 °C y se descomponía calentándolo por encima de esta temperatura. En un trabajo posterior publicado en 1952 el mismo autor¹⁵ señaló que el U_2C_3

THERMAL EX- PANSION OF U2C3

7433-09
001 000

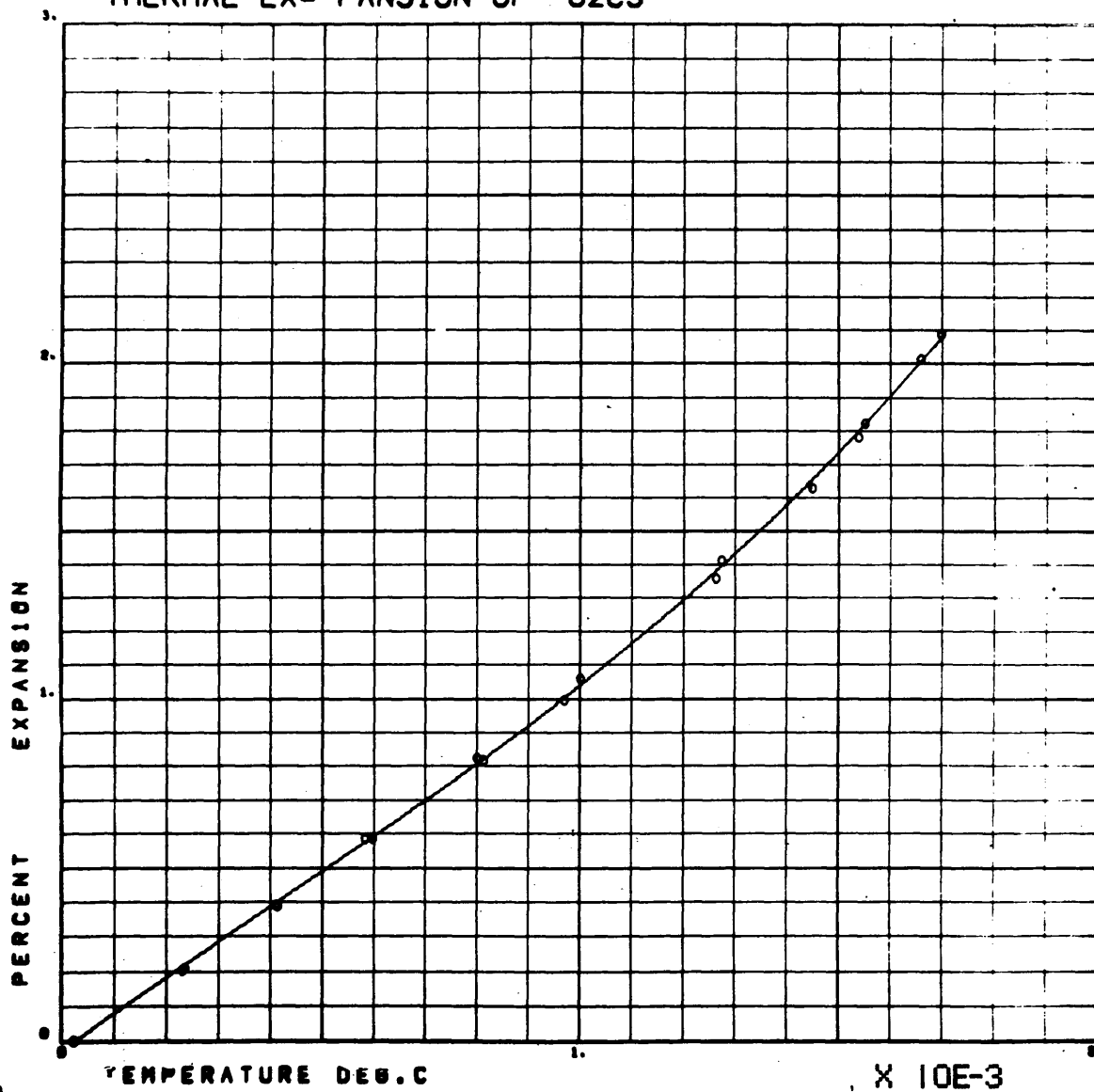


Fig.12 Expansi3n T3rmica Lineal del Sesquicarburo de Uranio, 7.0 % C

IBM-7090

era estable por debajo de 1775 °C y se descomponía en UC y UC₂ a temperaturas por encima de 1800 °C. Más tarde Bowman¹⁹ señaló que la temperatura de descomposición era de 1780 °C. A la vista de estos resultados es posible considerar que las medidas de temperatura realizadas en las experiencias de Wilson se dieron ligeramente más altas en cuyo caso sus datos tenderían a igualarse con los obtenidos en nuestra investigación. Este razonamiento se confirma por otra parte con los datos aportados por J.J. Norreys y colaboradores¹⁸ y presentados en Harwell en 1963. Los cuatro puntos experimentales de la expansión del U₂C₃ calculados a partir de una gráfica dada por dichos autores están representados en la Figura 11. Dichos puntos están contenidos prácticamente sin dispersión alguna dentro de la curva de expansión obtenida en nuestro trabajo. El error estimado por aquellos de los parámetros de la red fué menor de ± 1 parte en 8000 y la temperatura del horno calculada con un error de ± 10 °C. El valor del coeficiente de expansión media encontrado por Norreys y co¹⁸ fué de $10,49 \times 10^{-6}$ por grado centígrado hasta 1000 °C que coincide con el valor dado en este trabajo para ese intervalo de temperatura (Tabla XX).

Por encima de los 1000 °C la pendiente de la curva de dilatación subió lentamente hasta alrededor de los 1600 °C. Esta conducta es similar a la señalada por Rough y Chubb⁹ para una aleación fundida de uranio con 7,0 % en peso de carbono hasta dicha temperatura.

La descomposición del U_2C_3 en UC y UC_2 tuvo lugar por encima de los 1780 °C. Debido al ligero gradiente de temperatura que existía en las probetas, de 127 m/m de longitud, la temperatura media de las mismas durante la transformación fué de 1795 °C.

La diferencia en la expansión térmica de ambas probetas por encima de los 1900 °C puede explicarse debido a que la descomposición en una de ellas (7,02 % C) procedió de forma más rápida que la otra (8,04 % C) al ser calentadas a 4 °C por minuto y 0,4 °C por minuto respectivamente.

La velocidad de enfriamiento en ambas fué lenta, alrededor de 10 °C por minuto, y presentaron un valor idéntico, en la deformación permanente. Una fotomicrografía de la probeta con 7,04 % en peso de carbono una vez acabado el ensayo se da en la Figura 13, en donde es evidente la transformación del U_2C_3 en UC y UC_2 .

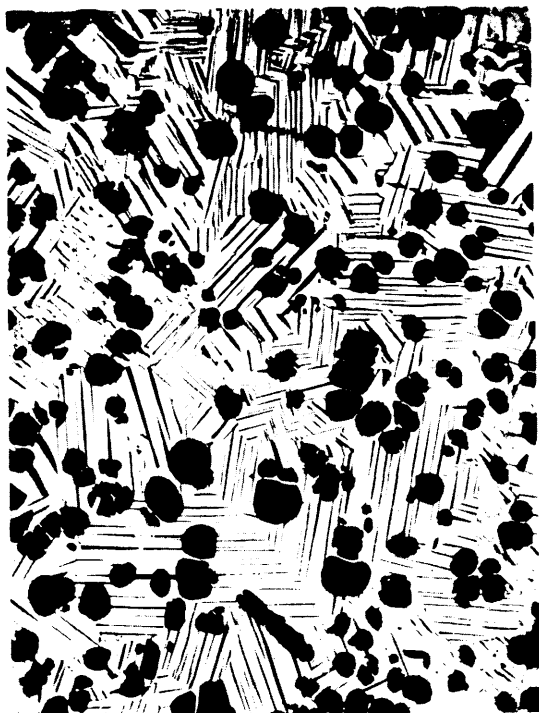


Fig. 13 Microestructura de una aleación de uranio con 7.04% peso de carbono, después de las medidas de expansión térmica lineal hasta 2.000°C. 250 X

Capítulo VII

CONDUCTIVIDAD
TERMICA DEL
NITRURO DE
CIRCONIO

(Método absoluto)

CAPITULO VII

7.- Conductividad térmica del nitruro de circonio: Método estacionario.

7.1 Generalidades

La conductividad térmica en materiales puede medirse por una gran variedad de técnicas cuyo número va en aumento en los últimos años. Las conferencias de conductividad térmica celebradas anualmente en EE.UU. desde 1960, la celebrada en Inglaterra (Teddington, N.P.L.) en 1964, e innumerables publicaciones indican el interés elevado que presenta el conocimiento y la medida de esta propiedad.

En general, puede señalarse que no existe un aparato universal para la medida de la conductividad térmica en todo tipo de materiales a todas las temperaturas. La elección del método queda fijada normalmente por el estado del material a medir, características geométricas de la probeta e intervalo de la temperatura de medida. Incluso para un material dado depende la elección del método de la forma, tamaño y propiedades mecánicas y fisicoquímicas de la muestra que puede obtenerse. Por otra parte si el valor de la conductividad se necesita en un amplio intervalo de temperatura es frecuente el que sea necesario utilizar varios métodos yuxtapuestos para su medida.

En el trabajo que aquí se describe fueron dos los métodos necesarios para obtener los valores de la conductividad térmica del nitruro de circonio en el intervalo desde la temperatura ambiente hasta 1500 °C. Uno era un método estacionario en donde se utilizó un aparato con flujo térmico radial y con un intervalo de medida desde 500 °C a 3000 °C. El otro era un método transitorio basado en una técnica utilizando un LASER en donde la conductividad se obtuvo de forma indirecta a partir de la difusividad térmica.

7.2 Procedimiento experimental y equipo

7.2.1 Descripción del equipo de medida

El aparato utilizado para las medidas de conductividad térmica en régimen estacionario era en su forma original un diseño del Dr. N.S. Rasor de la compañía Atomics International (California, USA) en 1955. Posteriormente el equipo se ha ido modificando para aumentar la exactitud del método, la precisión de las medidas y disminuir la duración de las mismas.

El método consiste en establecer un flujo térmico radial estacionario en una probeta cilíndrica. Las dimensiones de ésta son de 5,08 cm. (2 in.) de diámetro exterior por 7,62 cm. (3 in.) de longitud con un taladro en el centro de 1,27 cm. (0,5 in.) de diámetro. El calor se genera por una

resistencia helicoidal de grafito situada concentricamente en la parte exterior de la probeta y se disipa por la superficie del taladro central mediante un tubo de acero, introducido en el mismo, que va refrigerado con agua. El flujo de calor radial se asegura por dos calefactores de guarda que van acoplados a los extremos del calefactor central de grafito compensando así las posibles pérdidas de calor longitudinales por los extremos de la probeta. El posible error debido a este efecto se minimiza, por otra parte, al realizar las medidas del flujo térmico en un área de medida determinada en la zona central de la probeta. Todas las experiencias se realizaron haciendo un vacío previo en el horno, purificando después con nitrógeno e introduciendo finalmente una atmósfera de helio con objeto de proteger a la probeta y a la resistencia de grafito de la oxidación a temperaturas elevadas. Una fotografía del conjunto del aparato se dá en la Figura 14.

A continuación se describen las partes más esenciales del aparato, detallándose aquellas que han sufrido modificaciones.

a) Hélice calefactora de grafito

Consiste en una hélice de 7,6 cm (3 in) de longitud por 6,35 cm (2 1/2 in) de diámetro interior y 0,32 cm (1/8 in) de espesor que lleva mecanizadas helicoidalmente cuatro espiras. Cada extremo de la hélice va roscado

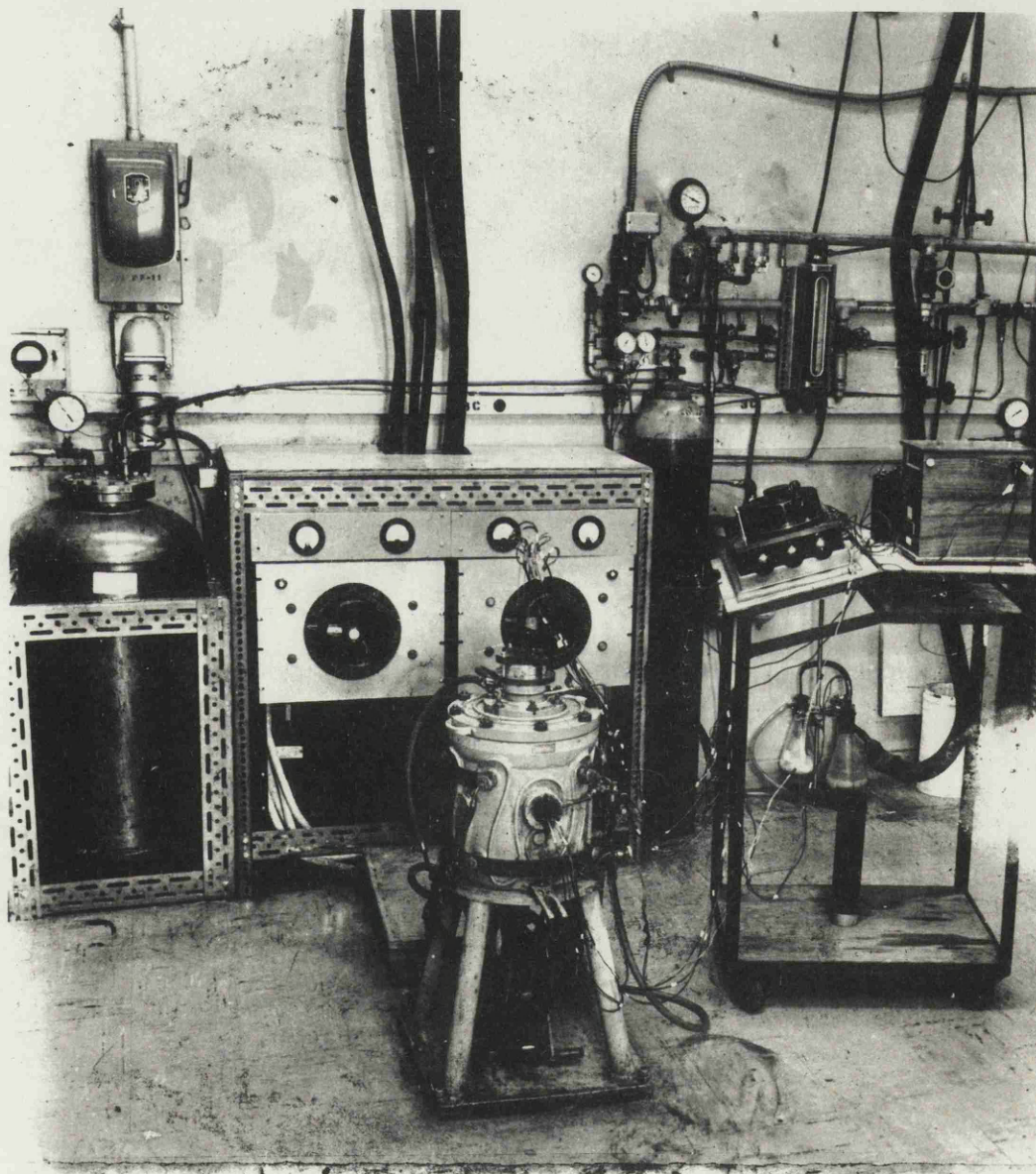


Fig.14 Aparato de conductividad térmica en regimen estacionario. (intervalo de medida 500°C a 3000°C).

para poder acoplar una pieza cilíndrica de grafito que hace de calefactor de guarda. La entrada de corriente se realiza por dos redondos del mismo material que van solidarios a cada anillo de guarda. Ambos redondos sirven al tiempo para sostener el conjunto hélice calefactora y probeta en el centro del horno y para realizar la calefacción de la hélice central y de los dos anillos de guarda. Un diagrama del conjunto se da en la Figura 15.

La hélice lleva tres taladros laterales situados sobre una misma generatriz que permiten el paso a traves de la carcasa exterior del horno de tres termopares para el control del gradiente de temperatura a lo largo de la probeta. Con objeto de evitar posibles cortocircuitos de la hélice con el negro de carbono se la recubrió de una lana de grafito (National Carbon Co.)

b) Calorímetro

Consiste en un tubo de acero inoxidable de 230 m/m (9 in) de longitud por 3,75 m/m (3/8 in) de diámetro y 0,25 mm de espesor de pared. Lleva en su interior un tubo de vidrio de 6 m/m de diámetro exterior con 1 m/m de espesor de pared. El agua fluye por el interior del tubo de vidrio y sale por el espacio anular entre ambos tubos. El flujo de calor se midió mediante cuatro termopares diferenciales de cobre y constantan acoplados en serie sobre la pared exterior del vidrio a una altura tal que introducido

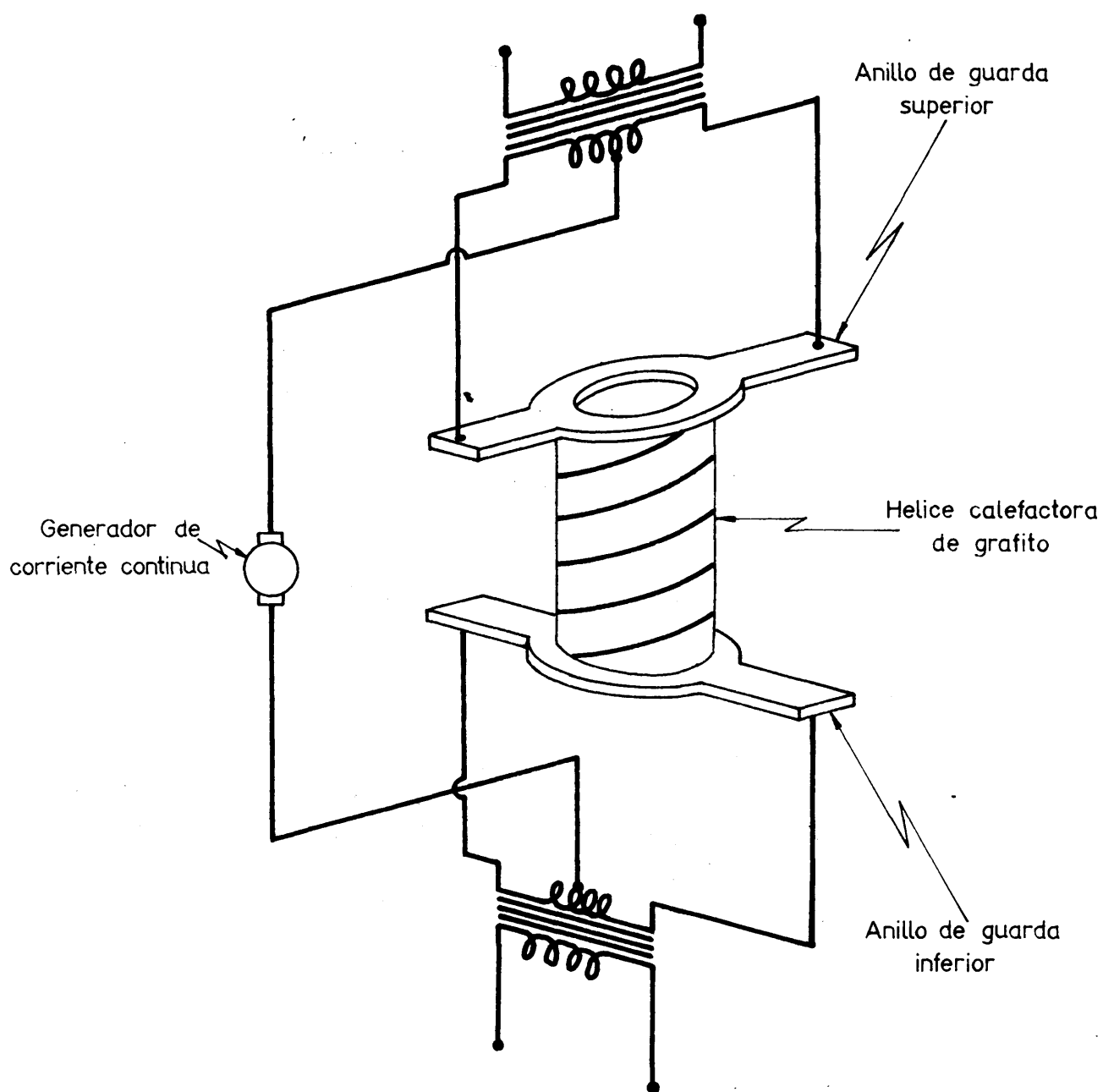


Fig. 15 Esquema eléctrico de la calefacción en el aparato de conductividad térmica

el calorímetro por el taladro interior de la probeta dichos termopares quedaban situados en la parte central de la misma. La distancia entre las soldaduras de estas termopilas fué de 2,54 cm (1 in.). Los termopares se cementaron al tubo mediante un cemento "Epon" recubriéndolos por encima con un material granular al objeto de producir turbulencia en el agua y conseguir una buena transmisión de calor. La f.e.m. generada por aquellos era proporcional a la elevación de la temperatura del agua en el área de medida que a su vez era proporcional al flujo de calor que llega del área considerada en la probeta. Una descripción del calibrado del calorímetro se da en el apartado 7.2.2 de este Capítulo.

c) Montaje de la probeta

Las probetas se recubrieron totalmente con una lámina de tungsteno para protegerlas, durante las medidas, de la posible reacción con las partículas incandescentes de negro de carbón existentes en el horno. La probeta se situó en la base inferior de la hélice calefactora equidistante tanto su superficie exterior como interior de dicha hélice y del calorímetro de acero respectivamente.

En los primeros montajes del horno, se cubrió la zona entre la parte superior de la probeta y la tapa del horno con negro de carbono apelmazado de forma que quedasen seis orificios por donde se realizaba la medida de la temperatura bien con termopares o con pirómetro óptico. En las

experiencias descritas en este trabajo se sustituyó el negro de carbono por una pieza cilíndrica de carbono poroso (tipo: 60, National Carbon Co.) que llevaba mecanizados los seis taladros. El conjunto del calefactor y anillos de guarda se envolvieron en una manta de lana de carbono con objeto de que el negro de carbono no pasara a través de la resistencia. Todo el conjunto se aisló con negro de carbono dentro de una carcasa de acero refrigerada con agua.

d) Equipo de termopares y pirómetro óptico

En cada probeta se mecanizaron seis taladros de 3 m/m de diámetro hasta el centro de la misma, situándolos en dos radios concéntricos a 12,7 m/m y 22,2 m/m del centro según se ve en la Figura 16.

Para las medidas hasta 1000 °C se utilizaron termopares de Pt-Pt con 10 % Rh envueltos en una funda de acero inoxidable de 2 m/m de diámetro. La unión caliente de cada termopar se cerró herméticamente, calibrando los termopares frente a un termopar primario del National Bureau of Standard. Esta operación se realizó en un horno Marshall utilizando un regulador de temperatura modelo Gardsman (West Instruments Co.).

Los seis termopares se introdujeron en los orificios de la probeta por la parte superior del horno (Figura 17). El cierre de los mismos se realizó a través de una pie-

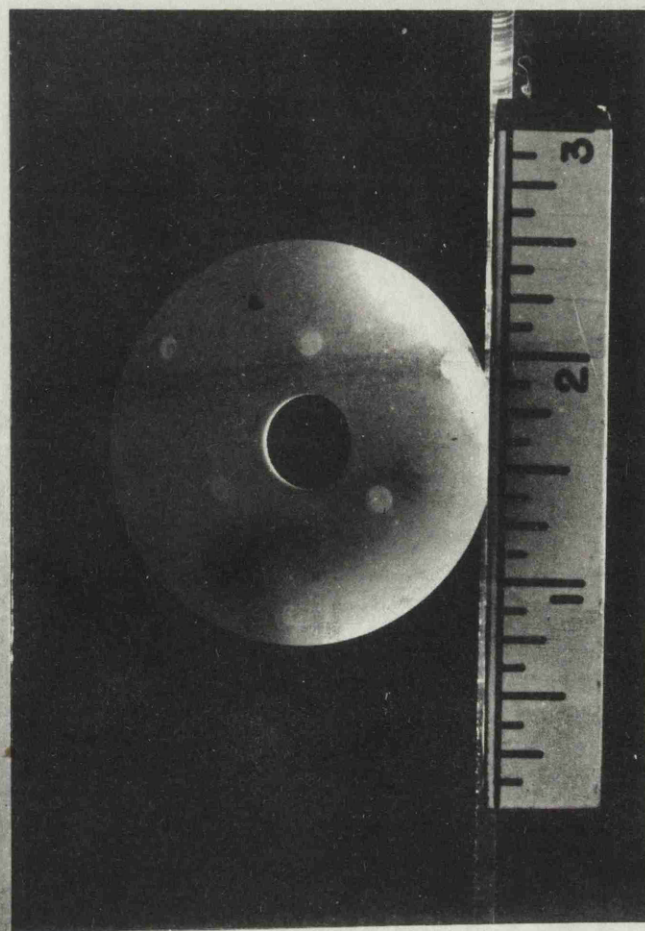
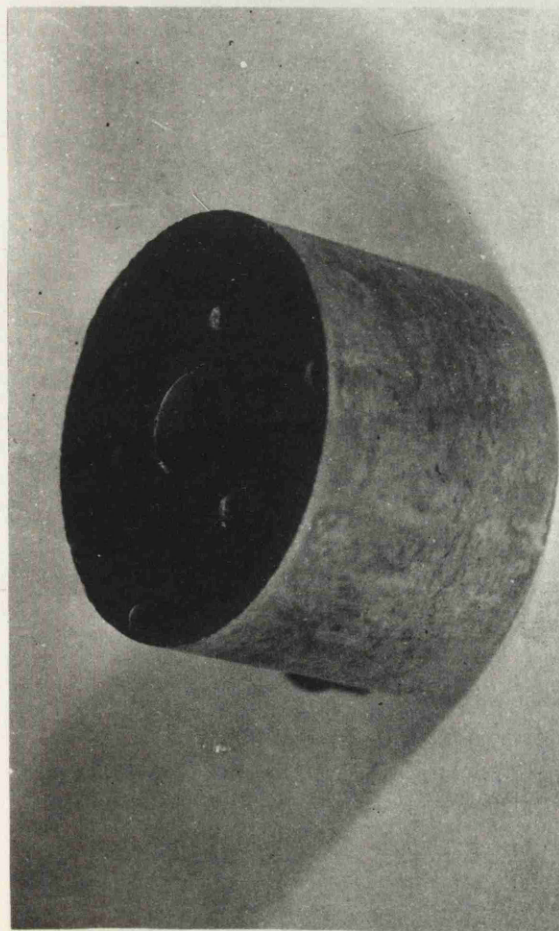


Fig. 16 Probeta de ZrN para medir la conductividad térmica

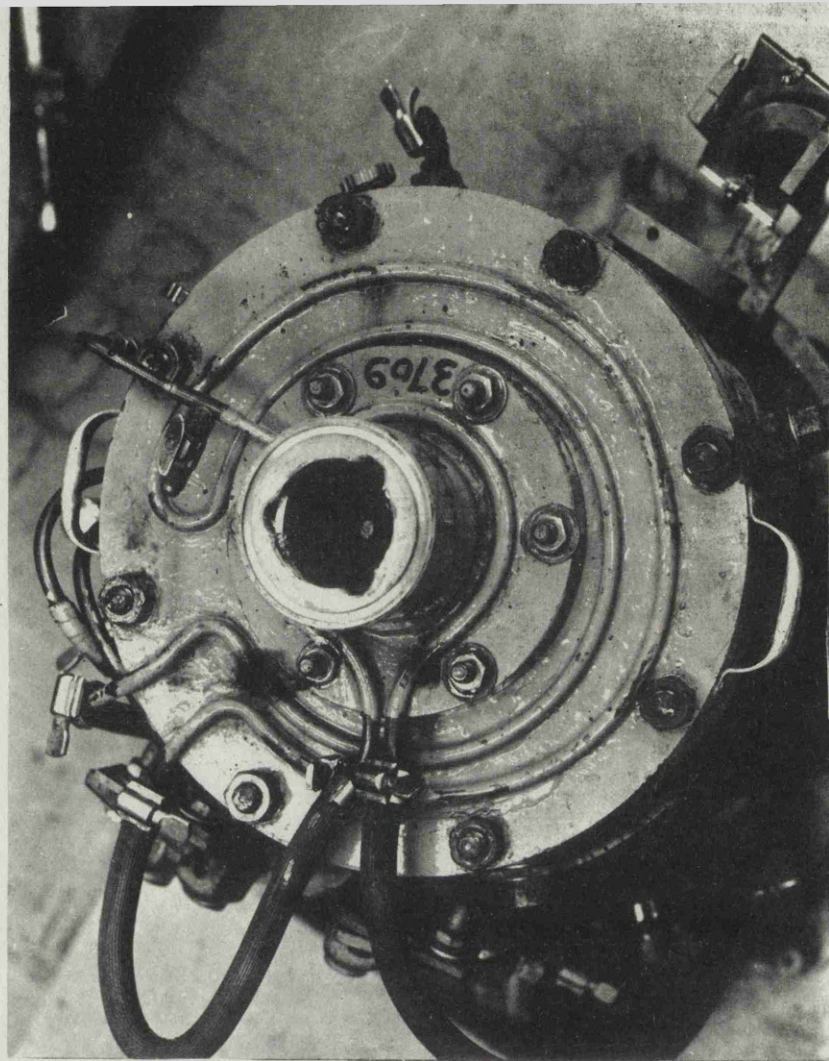


Fig. 17 Aparato de conductividad térmica en régimen estacionario. Detalle de entrada de termopar

za de latón sellándolos con Apiezón tipo W (Edwards Co.). El cierre de la pieza de latón se realizó mediante una junta tórica de neopreno.

En las experiencias a temperatura por encima de los 1000 °C, se utilizó un pirómetro óptico (Modelo 8626-C, Leeds & Northup), realizando las medidas a través de una placa de vidrio Pyrex que sustituyó a la pieza de latón. Pirómetro y ventana se calibraron con una lámpara General Electric en un banco óptico Gaertner (Tablas XV y XVI).

La medida de la f.c.m. generada en los termopares y en las termopilas del calorímetro se realizó con un potenciómetro tipo K-3 (Leeds & Northup). Como galvanómetro se utilizó el Modelo 2430 (L.N.) de gran sensibilidad. Las características de ambos aparatos se dan en la Tabla XXII. Todas las lecturas de los termopares se refirieron a la de un termopar inmerso en hielo.

e) Equipo de control de la calefacción

La calefacción eléctrica de la resistencia helicoidal de grafito se realizó por medio de dos unidades compuestas de un motor[†] y un generador[†] de corriente continua conectadas en paralelo. Un esquema del circuito eléctrico del conjunto se da en la Figura 15. La entrada de corriente se realizó por el centro del secundario de cada transformador alimentador del anillo de guarda.

† Sweinhart Co. (USA)

TABLA XXII

CARACTERISTICAS DEL EQUIPO⁺ UTILIZADO EN LAS MEDIDAS
DE TEMPERATURA CON TERMOPARES

Instrumento	Modelo	Características
Potenciómetro universal	k - 3	Tres intervalos: 0-1,61100 voltios 0-0,161100 " 0-0,0161100 " Límite de error: Intervalo alto : $\pm 0,01$ % de lectura ± 20 Intervalo medio: $\pm 0,015$ % de lectura ± 2 Intervalo bajo : $\pm 0,015$ % de lectura $\pm 0,5$
Galvanómetro	E-2430	Sensibilidad 0,45 mv /mm
Celda patrón	7308	Certificada entre 1,01884 y 1,01964 voltios a 20 °C. Límite de error $\pm 0,01$ %.

Leeds & Northtup Co. Philadelphia

Para la calefacción eléctrica de los dos anillos de guarda se utilizaron dos autotransformadores⁺⁺ cuyo voltaje de salida estuvo regulado automáticamente por dos reguladores Barber-Colman tipo MMP. Estos reguladores de modulación magnética convertían la señal-error enviada en corriente continua a corriente alterna, añadiendo a su vez correcciones de marcha o parada a esta señal error. Como variable controlante se utilizó la temperatura registrada por dos termopares situados por encima y debajo del termopar central lateral que señalaba la temperatura en el centro de un lateral de la probeta. Estos termopares están situados en la parte lateral del horno (ver Figura 14). El sistema de control funcionó de la forma siguiente: al producirse una diferencia de temperatura entre cualquiera de los dos termopares y el central la registraba un capacitrol-Modelo 407 P (Barber Colman) cuyo circuito de oscilación enviaba una señal de corriente continua al regulador MMP correspondiente. Este capacitrol estaba ajustado de forma que no se produjera ninguna corriente cuando la temperatura a lo largo de la probeta era igual a la del centro. El regulador, como se ha indicado, añadía o sustraía la señal error, amplificaba el resultado y la llevaba a un circuito detector de fase que operaba selectivamente dos contactores. La acción del contactor correspondiente determinaba el giro de la unidad de potencia. Estos aparatos de tipo proporcional, con un recorrido de 180 ° y un par de

+ Sweinhart

+ + Powerstat, The Superior Electric Co, Modelo 1156. 6 KVA,
45 Amp.

arranque de 100 lb-in eran los que alimentaban a los auto transformadores. De esta forma el flujo de calor longitudinal a lo largo de la probeta se eliminaba por la acción combinada de uno u otro anillo de guarda.

Por encima de los 1000 °C, el control de la calefacción del horno tuvo que realizarse de forma manual ya que los dos termopares laterales utilizados como variable controlante no podían emplearse por encima de dicha temperatura, y para ello se usó el pirómetro óptico ya descrito en el apartado d). La lectura de las temperaturas en la parte lateral del horno se realizó sustituyendo la placa de latón a través de donde pasaban los termopares por una placa de vidrio Pyrex. Se montó un espejo para facilitar la lectura óptica de dichas temperaturas por la parte superior del horno (ver Figura 17). La medida de las seis temperaturas radiales de la probeta sólo se realizó cuando se consiguió un equilibrio estacionario, equilibrio definido por la igualdad de la temperatura en la parte lateral de la probeta.

7.2.2 Método de operación y análisis de datos

La conductividad térmica se calculó a partir de la siguiente ecuación para un flujo térmico radial en régimen estacionario:

$$k = \frac{q}{2\pi L} \cdot \frac{\ln r_2 / r_1}{\Delta T} \quad (7,1)$$

donde q es la velocidad del flujo térmico; L es la longitud de la probeta; r_2 y r_1 son los radios respectivos desde el centro de la probeta a los centros de los taladros externos e internos de la misma e ΔT es la caída de temperatura media entre los radios r_1 y r_2 .

Para calcular el valor de k se supuso que q era igual a la cantidad de calor disipada por unidad de tiempo por la superficie interior de la probeta a lo largo de una longitud de 25,4 m/m (1 in.). Este valor corresponde a la distancia entre las soldaduras de las termopilas del calorímetro. Dicha suposición está basada en la no existencia de un flujo térmico longitudinal a lo largo de la probeta.

En la Tabla XXIII se presenta una hoja de toma de datos y cálculos durante la determinación de la conductividad del hierro ARMC0 utilizado como patrón en nuestras medidas.

Teniendo en cuenta los valores de r_2 y r_1 , 2,22 cm. (7/8 in.) y 1,27 cm. (0,5 in.) respectivamente, y el valor de L , 2,54 cm. (1 in.), la ecuación (7.1) queda reducida a:

$$k = 8,378 \times 10^{-3} \times \frac{q}{\Delta T} \quad (7.2)$$

donde q es la potencia térmica disipada dada en watios, e ΔT es la diferencia de temperatura entre ambas líneas

TABLA XXIII

HOJA DE DATOS EXPERIMENTALES Y CALCULOS TIPIFICADA

Hoja nº= 1

Muestra= Hierro

ARMCO

Fecha = 2-11-63

PARA MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD TERMICA

Referencia	Termopares exteriores mV	Termopares interiores mV	\bar{T} , °C	\bar{T} , + 50 °C °C	\bar{T} , + 50 °C mV	\bar{T} , + 50 °C mV/100°C
	1	3	5	2	4	6
V. Medio Corrección Termopares T (mV) T (°C)	4,584	4,564	4,578	4,481	4,485	4,489
	4,597	4,580	4,595	4,500	4,507	4,510
	4,622	4,605	4,621			
	4,601	4,584	4,598	4,491	4,496	4,500
	4,601	4,588	4,608	4,511	4,511	4,515
	4,599 538,1	4,513 529,5				
			533,8	583,8 483,8	5,059 4,061	0,998
ΔT (mV) ΔT (°C) Calorímetro Potencia disipada k	0,086 8,6/0,998 = 8,62 156 μ v, Rotámetro 20 % 105 w 8,378 x 10 ⁻³ x 105/8,62 = 0,1020 cal/secm°C = 0,427 w/cm°C a 534 °C					

isotermas a r_2 y r_1 del centro de la probeta. El valor de k viene expresado en unidades cegesimales: watios por centímetro y grado centígrado.

La lectura de la temperatura con los termopares se realizó una vez alcanzado el estado estacionario, considerándose alcanzado éste cuando la temperatura experimentó en un mismo punto una variación menor de $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante un tiempo aproximado de 15 minutos. Se realizaron diversas lecturas de los seis puntos de la probeta con objeto de minimizar el error cometido por la referida variación de temperatura. Estas lecturas medias se corrigieron introduciendo el factor de corrección de cada uno de los termopares previamente comparados frente a uno tomado como referencia.

El valor de ΔT de la ecuación (7.2) se calculó sustrayendo al valor medio corregido de los termopares exteriores el valor de los interiores y dividiendo la diferencia por la sensibilidad del termopar o coeficiente Seebeck. Esta sensibilidad se calculó obteniendo la media aritmética de ambas temperaturas exteriores e interiores (T' en la Tabla XXIII) y determinando la diferencia en milivoltios de un intervalo de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ en donde estaba comprendida dicha temperatura T' . Para realizar este cálculo se utilizaron las tablas de Pt-Pt (10 μ Rh) publicadas por el National Bureau of Standard en su Boletín nº 561.

El valor de k calculado corresponde a una temperatura que es la media aritmética de las temperaturas en r_1 y r_2 si el valor de k no es de un orden más alto al de una función lineal con la temperatura en el intervalo ΔT . Por esto, durante las medidas, el valor de ΔT se mantuvo muy pequeño con objeto de determinar con exactitud la dependencia de k con la temperatura. Todos los valores de ΔT oscilaron entre 8 °C y 25 °C tanto en las medidas de calibración de los mismos con hierro ARMCO como en las experiencias con nitruro de circonio. Para unos ΔT tan pequeños, las diferencias de calibración entre los termopares adquirirían una gran importancia. Por esta razón, los termopares se compararon entre sí en condiciones isotérmicas antes de comenzar a tomar los datos experimentales. Para ello, como se ha indicado más arriba, se realizó a una temperatura dada, con el calorímetro fuera de la probeta un ensayo de tipo isoterma refiriendo las lecturas de los termopares a uno de ellos. De esta forma al no haber disipación del calor generado, toda la probeta adquirió la misma temperatura. Dicho ensayo se realizó a las temperaturas aproximadas de 500 °C y 1000 °C obteniendo así una recta de cada uno de los termopares para todo el intervalo de medida del aparato.

El valor de la potencia disipada se obtuvo a partir de la f.e.m. generada en las termopilas del calorímetro ya descrito, para un caudal de agua determinado. Se realizó previamente una curva de calibrado de dicha f.e.m. Dicho calibrado se efectuó a partir de la potencia térmica generada

con dos conductores aplicando una tensión variable en la en vuelta externa de acero inoxidable en la zona de medida de 2,54 cm (1 in.) donde iba situada la probeta durante el en sayo. La generación de calor producida, calculada a partir de la intensidad de la corriente y el voltaje aplicado, se representó en función de la f.e.m. generada en las termopilas interiores del calorímetro (Figura 18).

7.3 Datos experimentales

7.3.1 Hierro ARMCO

Se realizaron medidas de la conductividad térmica del hierro ARMCO, material utilizado frecuentemente como pa trón en este tipo de medidas, con objeto de comprobar la exac titud y la precisión del método.

Para ello se utilizó una probeta suministrada por la Compañía Great Western Steel Co. Inc., de hierro tipo "ARMCO magnetic ingot iron". Un análisis químico de la misma, junto con otro del mismo material dado por Powell, se da en la Tabla XXIV. Las dimensiones de la probeta se dan en la descripción del equipo de medida en este capítulo (apar tado 7.2.1).

La medida de la conductividad se realizó por enci ma de los 500 °C, límite inferior del aparato de conductividad, hasta los 1000 °C. Los datos experimentales están repre sentados en la Figura 19, junto con algunos de los valores más exactos publicados en la bibliografía^{51,52} para este ma

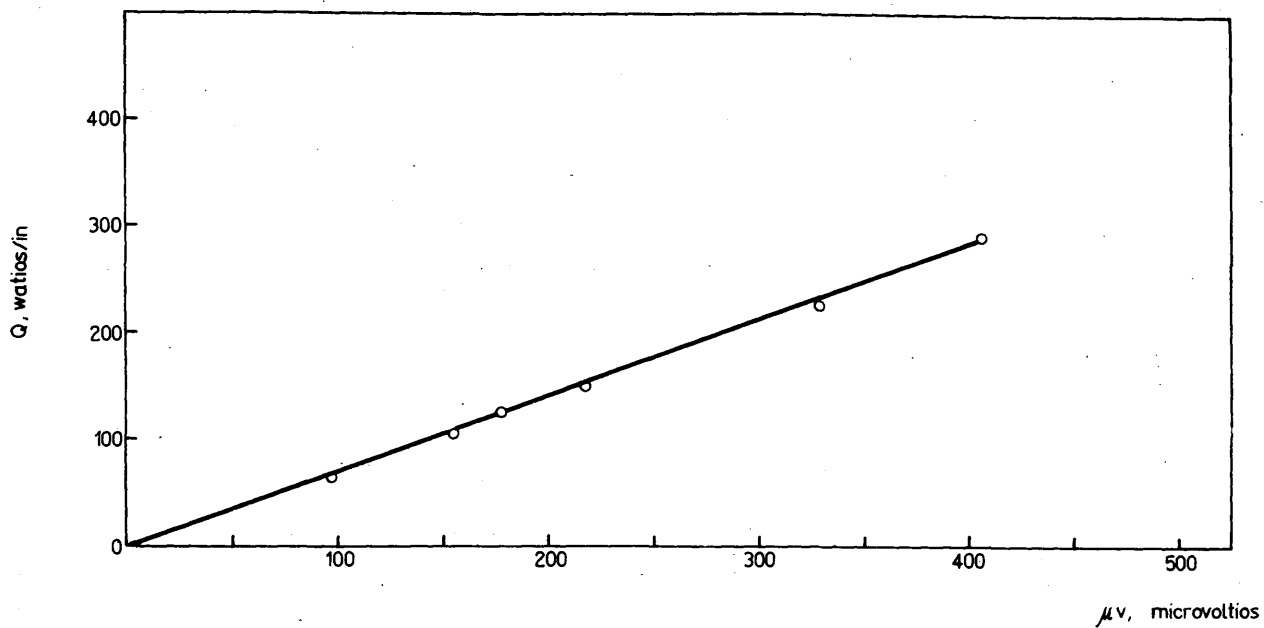


Fig. 18 Curva de Calibrado del Calorimetro (Caudal de agua 20%)
Experiencias con Hierro ARMCO

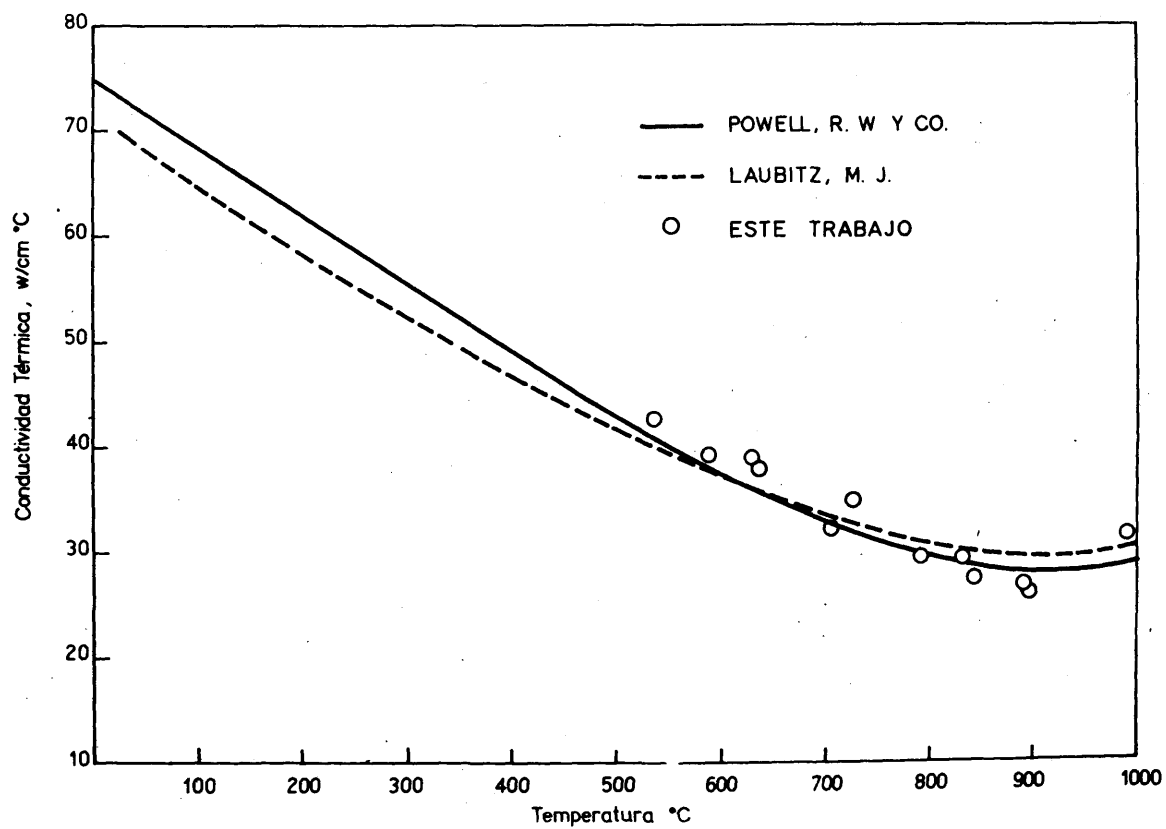


Fig. 19. Conductividad Térmica del Hierro "ARMCO"

terial. Una comparación entre los referidos datos extrapolados se dá en la Tabla XXV, en donde puede observarse que los datos obtenidos por la técnica aquí descrita difieren en menos del 4 % con los dados por la bibliografía. Se debe destacar dicho valor máxime al tener en cuenta que existe una dispersión del 3 % entre los valores dados por ambos centros de investigación.

TABLA XXIV

ANALISIS QUIMICO DEL HIERRO ARMCO

(%)

Elemento	Probeta (ATOMICS INTERNATIONAL)	Probeta (Powell)
Carbono	0,017	0,023
Fósforo	0,003	0,007
Silicio	0,004	0,007
Manganeso	0,034	0,025
Azufre	0,019	0,020
Cobre	0,118	-

7.3.2 Nitruro de circonio

La determinación de la conductividad del ZrN se efectuó en tres probetas cilíndricas de 3,81 cm. (1,5 in.) de longitud con un taladro central de 1,27 cm. (0,5 in.) de diámetro, según se indicó en el Capítulo IV (4.2.2). Debido

TABLA XXV

CONDUCTIVIDAD TERMICA DEL HIERRO ARMCO

Conductividad térmica, w/cm. °C			
Temperatura °C	NPL ⁺	NRC ⁺⁺	Este trabajo
500	0,430	0,427	0,444
600	0,382	0,383	0,390
700	0,339	0,340	0,344
800	0,294	0,305	0,300
900	0,282	0,291	0,280
1000	0,293	0,303	0,280

+ National Physical Laboratory, Teddington, Inglaterra.

++ National Research Council, Ottawa, Canada.

a la dificultad de conseguir probetas de ZrN con 7,62 cm. (3 in.) de longitud -dimensión exigida por el aparato- con una densidad y porosidad próximas a la teórica, se hicieron las tres probetas de longitud más reducida, utilizándose dos probetas de 1,90 cm. (0,75 in.) de longitud del mismo material como suplemento.

Los valores experimentales obtenidos se dan en la Figura 20, donde están referidos como método estacionario. Se realizaron dos experiencias en cada muestra obteniéndose los datos experimentales señalados en la Tabla XXVI. Todas las experiencias se realizaron entre un intervalo de temperatura de 500 °C hasta 1400 °C en una atmósfera de helio. No se efectuaron experiencias por encima de esta temperatura debido a que el ZrN perdía el nitrógeno de su estructura. Esto pudo comprobarse al aparecer la envuelta de tantalio de la muestra nº 1 parcialmente nitrurada cuando se calentó por encima de dicha temperatura. Ensayos posteriores con la muestra nº 2 utilizando atmósferas de nitrógeno y argón evitaron en parte aquella nitruración, sin embargo disminuyó el valor de ΔT rebajando notablemente la precisión del método.

Las medidas de la temperatura se realizaron con termopares hasta alrededor de 900 °C y por encima de dicha temperatura con pirómetro óptico.

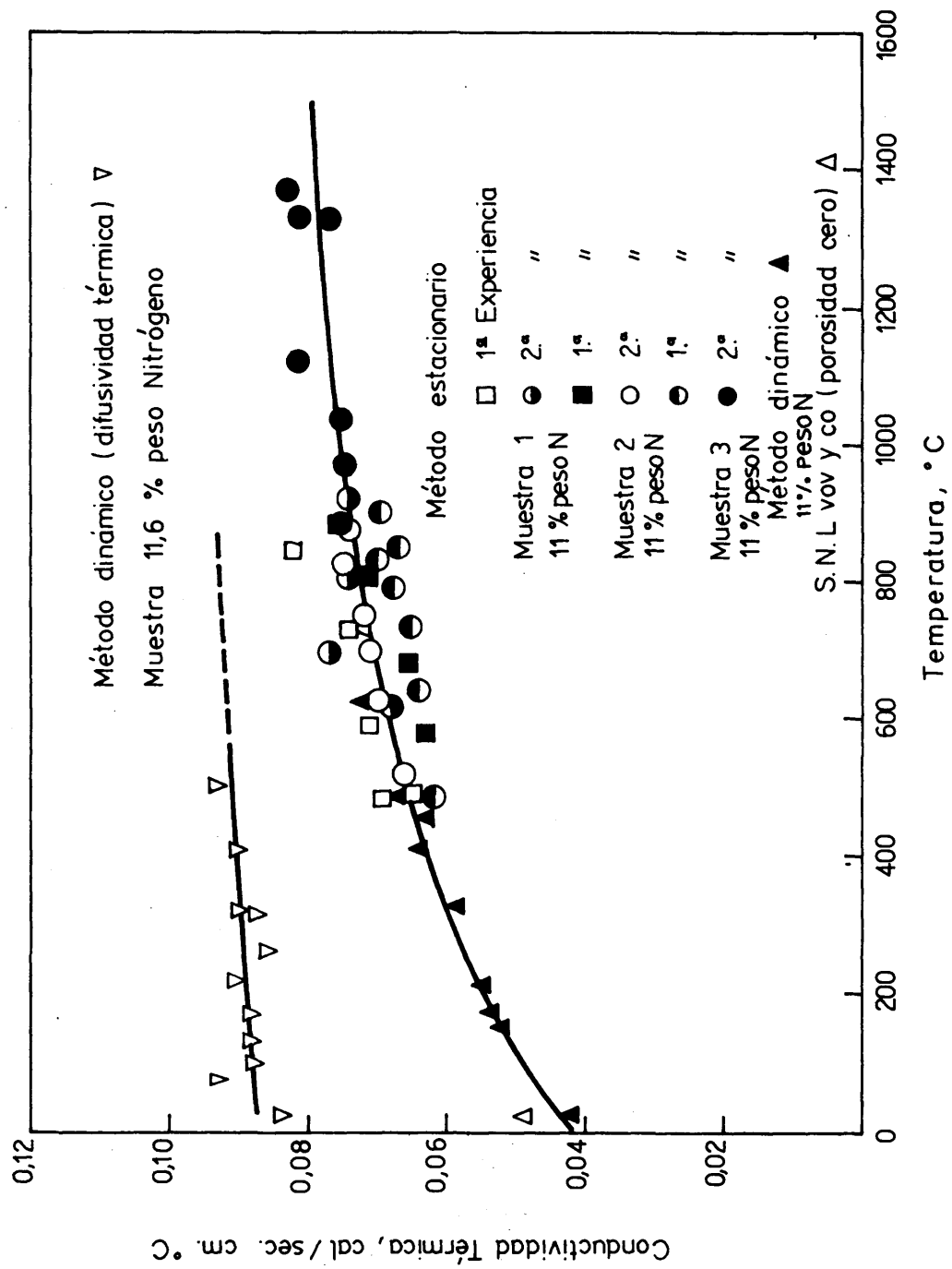


Fig.20 Conductividad Térmica del Nitruro de Circonio

TABLA XXVI

DATOS EXPERIMENTALES DE CONDUCTIVIDAD TERMICA DEL ZrN

SEGUN METODO ESTACIONARIO

Muestra nº 1				Muestra nº 2				Muestra nº 3			
Experiencia 1		Experiencia 2		Experiencia 1		Experiencia 2		Experiencia 1		Experiencia 2	
T	k	T	k	T	k	T	k	T	k	T	k
480	0,069	615	0,068	576	0,063	520	0,066	480	0,062	1035	0,075
486	0,065	693	0,077	677	0,066	623	0,070	640	0,064	1120	0,081
592	0,071	730	0,073	803	0,072	696	0,071	730	0,065	1329	0,077
727	0,074	806	0,074	882	0,075	753	0,072	790	0,068	1328	0,081
848	0,082	920	0,074			822	0,075	830	0,070	1371	0,083
						872	0,074	850	0,067		
								900	0,065		
								900	0,070		

T dado en °C y k en cal. por seg. cm. °C

Capítulo VIII



CONDUCTIVIDAD
TERMICA
DEL
NITRURO
DE
CIRCONIO

(Método transitorio)

CAPITULO VIII

8.- Conductividad térmica del Nitruro de Circonio: Método transitorio

8.1 Generalidades

El avance en la tecnología de materiales a temperaturas elevadas ha puesto de manifiesto algunas de las limitaciones que se encuentran en los métodos hasta ahora existentes para la medida de la conductividad térmica particularmente a dichas temperaturas. Los métodos clásicos de medida en régimen estacionario ya sea con flujo de calor radial o longitudinal exigen probetas de gran tamaño con los consiguientes problemas de pérdidas de calor laterales, resistencias térmicas de contacto ... etc. según ha podido comprobarse en el método descrito en el capítulo anterior. Actualmente existe un creciente interés en los métodos dinámicos en donde la conductividad térmica se calcula en forma indirecta a través de la difusividad térmica por la siguiente ecuación:

$$k = \alpha \cdot c \cdot D \quad (8.1)$$

donde k es la conductividad térmica, α la difusividad térmica y D la densidad, y c el calor específico.

Entre las diversas técnicas de medida de la difusividad térmica destaca la ideada por Parker y colaboradores⁵³. En ella las medidas se realizan en probetas muy pequeñas, eli

minando las resistencias térmicas de contacto al utilizar una lámpara de "flash" como generador de un impulso térmico y resolviendo la ecuación de flujo térmico correspondiente aplicando determinadas condiciones en los límites. Las pérdidas de calor se minimizan debido a que la medida de la temperatura se realiza en un intervalo de tiempo del orden de milisegundos.

El método utilizado en el trabajo que aquí se describe está basado en el de los mencionados autores. Como fuente de energía se sustituyó la lámpara de "flash" por un LASER⁺. El equipo de medida fué calibrado utilizando una probeta de hierro ARMCO, material admitido como patrón según se ha señalado en el capítulo anterior. Las medidas de la difusividad térmica del nitruro de circonio se realizaron en el intervalo desde la temperatura ambiente hasta 600 °C pudiendo completar de esta forma los valores de la conductividad térmica obtenidos por el método estacionario en un intervalo de temperatura más alto.

8.2 Teoría del método

Una breve discusión de la teoría del método aquí descrito se da en el Apéndice A.

⁺
LASER: Light Amplification Stimulated Emission of Radiation.

8.3. Procedimiento experimental y equipo

La validez de la ecuación (A6) deducida en el Apéndice A está basada en el cumplimiento de las condiciones impuestas en los límites de la ecuación de flujo de calor (A2).

Debido al bajo rendimiento del tubo "flash" y a la necesidad por tanto de situar la probeta muy cerca de éste durante la medida, se varió el sistema de irradiación utilizando un LASER. Con éste la radiación térmica sobre la probeta tomó la forma de un haz estrecho de gran intensidad.

A continuación se da una breve descripción del equipo utilizado.

a) LASER

El LASER (Raitheon Co. USA) consta de dos partes la cabeza del LASER y una fuente de alimentación.

La cabeza del LASER consiste en un redonde de rubí (0,05 % Cr) de 168 m/m (6 5/8") de longitud y 9,5 m/m (3/8") de diámetro y una lámpara de "flash" de xenon montados cada uno en uno de los dos puntos focales de una cavidad pulida plateada de sección elíptica que asegura el que la luz emitida por la lámpara de "flash" incida totalmente sobre el redondo de rubí. Una de las caras en el extremo de éste va también plateada con objeto de conseguir una reflexión total mientras que la otra cara lo está solo parcialmente. Las múl

tiples reflexiones en el interior del redondo de rubí, cuyos extremos son ópticamente planos y paralelos, permite que se realice la acción LASER. La luz es emitida del extremo parcialmente plateado con una energía de 20 julios. El rubí es irradiado sobre su lado por la luz de la lámpara de "flash" de 2000 voltios, montada junto al rubí, y capaz de disipar 2000 julios. Toda la cabeza del LASER está refrigerada durante las medidas con nitrógeno líquido (77° K) contenido en un vaso DEWAR situado encima de la cabeza del LASER. A esta temperatura el rendimiento del LASER es doble que a la temperatura ambiente.

La fuente de alimentación contiene un banco de condensadores de 1000 microfaradios que puede cargarse hasta 4000 voltios.

b) Horno de tantalio y piezas soporte

Las probetas utilizadas para las medidas fueron pequeños cilindros de 0,635 cm (0,25 in) en diámetro por 0,254 cm (0,1 in) de espesor. El sistema de sujeción de las mismas consistió en un anillo de tantalio con tres tornillos laterales de éste material que realizaron el amarre de aquellas en el centro de dicho anillo.

El conjunto se situó en el interior de un horno cuya resistencia era una lámina de tantalio de 0,0025 cm (0,001 in) de espesor. Dicha lámina soldada eléctricamente por pun-

tos, formaba un cilindro de 30 m/m de diámetro y 130 m/m de longitud. Ambos extremos del cilindro iban sujetos mediante tornillos a dos bridas de cobre sostenidas a su vez mediante un tubo de cobre de 6 m/m de diámetro. Por éste se realizaba la entrada de corriente y se efectuaba al mismo tiempo la refrigeración de las bridas. El tubo de cobre llevaba uniones cerámicas para realizar el aislamiento eléctrico entre dichas bridas.

Todo el conjunto iba situado en el interior de una cámara de vacío que consistió en un cilindro de acero inoxidable, cerrado por su parte superior, de 20 cm (8 in) de diámetro y 17,5 cm (7 in) de altura. El cierre se realizó con una junta tórica de neopreno sobre una placa de cobre de 26 cm (10 in) de lado. El cilindro llevaba soldadas dos ventanas laterales con mirillas de vidrio Pyrex de 5 cm (2 in) de diámetro. Por una ventana se realizó la irradiación de la probeta y por la otra se detectó el instante en que la onda térmica llegó a la parte superior de la misma.

Las medidas se realizaron en un vacío de 5×10^{-5} milímetros de mercurio utilizando una trampa fría, bomba de difusión y bomba mecánica.

La medida de la temperatura de la probeta se realizó utilizando dos hilos de cromel y alumel apoyados sobre la cara posterior de la probeta. Con objeto de seguir con exactitud la onda térmica provocada por la acción del LASER,

el contacto entre ambos hilos se realizó a través de la probeta, asegurándose el contacto hilo-probeta mediante dos pequeños muelles de molibdeno.

Los terminales del termopar que salían de la cámara de vacío a través de un cierre cerámico se conectaron a un amplificador donde el voltaje era multiplicado mil veces, ya que la elevación de la temperatura de la probeta por el impulso térmico generado por el LASER era de pocos grados (40 /grado). La salida del amplificador se llevó a un osciloscopio (Tipo 502 Tektronix de doble haz y de 500 microvoltios de sensibilidad), que llevaba acoplada una cámara Polaroid.

Un interruptor de dos posiciones a la salida del termopar permitía la medida de la temperatura de la probeta en el interior del horno, utilizando un potenciómetro Rubicon y el registro de su variación en función del tiempo en la pantalla del osciloscopio al poner en acción el LASER. Con objeto de conocer el momento exacto en que llegaba el impulso térmico ocasionado por el LASER, se situó un fotodetector EKTRON KODAK en la parte posterior de la probeta y se conectó al segundo haz del osciloscopio. El registro de este impulso inicial aparece en la fotografía de cada medida según puede apreciarse en las obtenidas para el hierro ARMCO. Una fotografía del equipo descrito se da en la Figura 21. El aparato estaba montado en el Laboratorio de propiedades térmicas de Atomics International, Duran

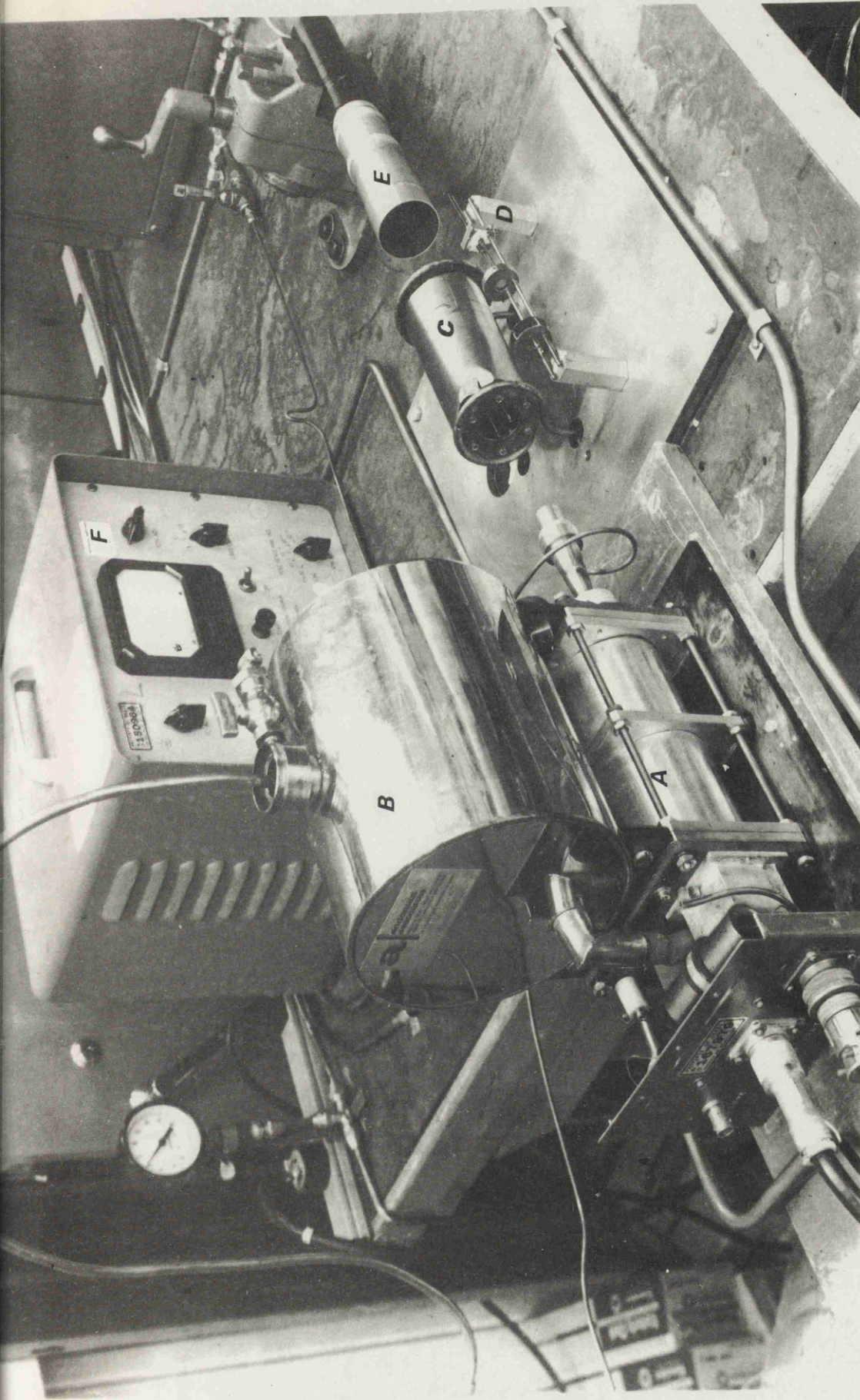


Fig.21 Equipo de la medida de difusividad térmica en sólidos

- | | | | |
|---|--|---|---------------------------------------|
| A | Cabeza del LASER | D | Dispositivo de sujeción de la probeta |
| B | Depósito de refrigeración de nitrógeno líquido | E | Detector de infrarrojo |
| C | Horno cilíndrico de tantaló | F | Medidor de vacío |

te las experiencias que aquí se describen se montó el sistema de la medida de la temperatura en la probeta con muelles debido a no poder soldar por puntos los hilos de cromel y alumel a la probeta de ZrN. Se centró el conjunto de la probeta en el horno y se montó el fotodetector para aumentar la precisión de la determinación de parámetros en las fotografías obtenidas con la máquina Polaroid.

8.4 Datos experimentales

8.4.1 Hierro ARMCO

Se ha utilizado este material como patrón para la calibración del equipo de medida. El hierro ARMCO tiene de ventaja, por otra parte, el que su difusividad térmica varía con la temperatura desde 0,26 a 0,050 cm²/seg en el intervalo desde la temperatura ambiente hasta 700 °C. Dichos valores son del mismo orden a los previstos para el ZrN, con lo que la calibración se efectuó en la misma zona de medida.

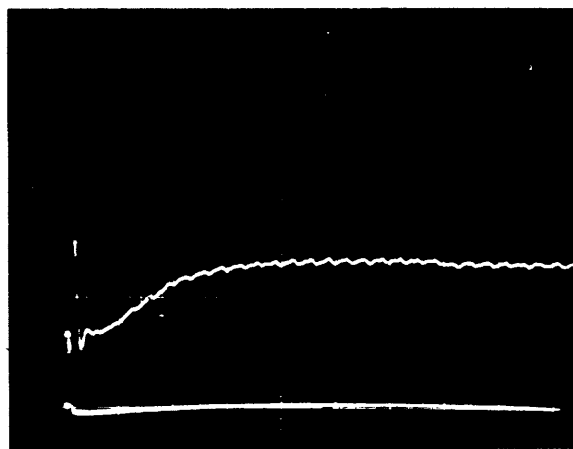
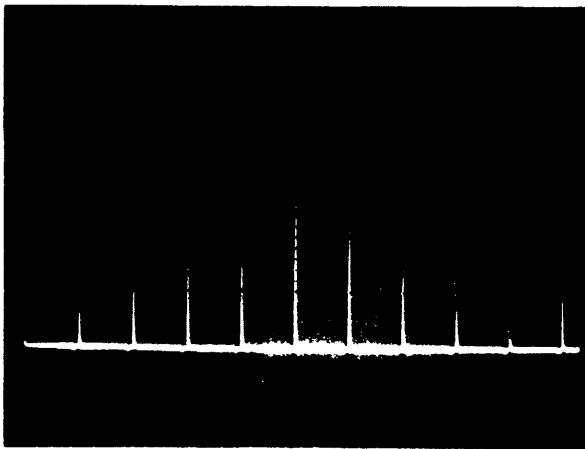
Las experiencias se llevaron a cabo en una probeta de hierro ARMCO de 6,35 m/m en diámetro (0,25 in) por 2,515 m/m de espesor.

Los impulsos térmicos con el LASER se realizaron una vez alcanzado el régimen estacionario en el interior del horno y las medidas se efectuaron a intervalos crecientes de temperatura.

La variación de la temperatura en la cara posterior de la probeta debida a la radiación del LASER se fotografió en la pantalla del osciloscopio con una cámara Polaroid haciendo fotografías para cada temperatura de medida una vez alcanzado el régimen estacionario en el interior del horno. Las fotografías originales se dan en la Figura 22. El osciloscopio se calibró al comienzo y al final de las experiencias con un generador de tiempos según puede verse en la primera y última de las fotografías de dicha figura.

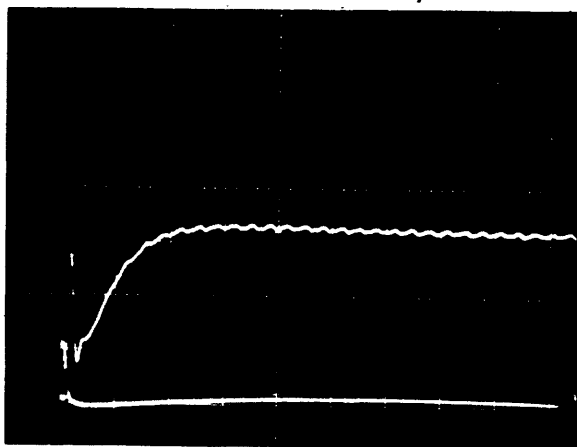
En la Tabla XXVII se dan los valores de la difusividad calculados a partir de la fórmula (A.7) del Apéndice A para cada temperatura de medida.

En la Figura 23 están representados los valores obtenidos en nuestras experiencias así como los presentados por P.H. Sidles y G.C. Danielson⁵⁴ en la 1ª Conferencia de Conductividad Térmica celebrada en EE.UU. (1961). Los valores obtenidos con la técnica aquí descrita concuerdan dentro de un 2 % con los obtenidos por los referidos autores con otro método experimental.

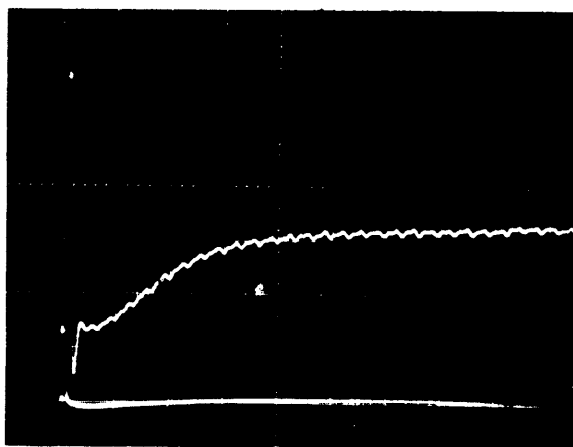


Calibración del osciloscopio con un generador Tektronix
(Time mark Generator, 180 A)

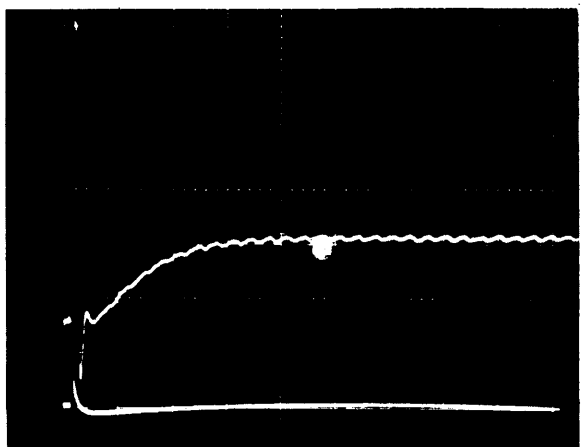
c



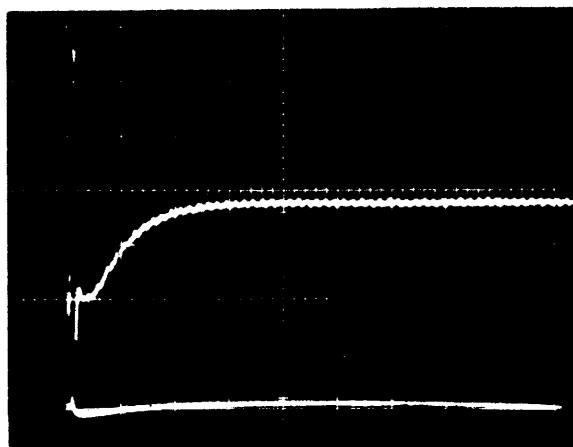
a



d

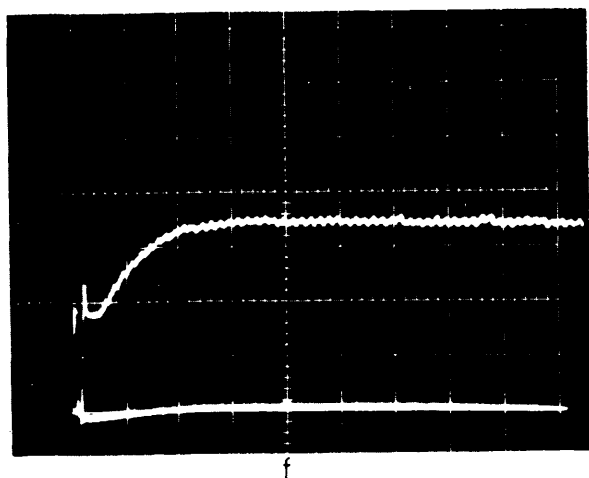


b

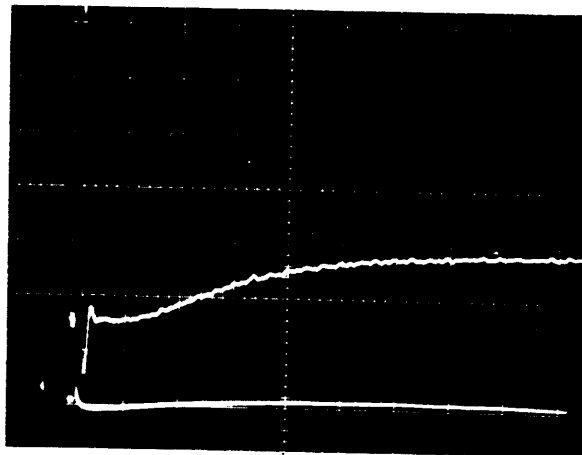


e

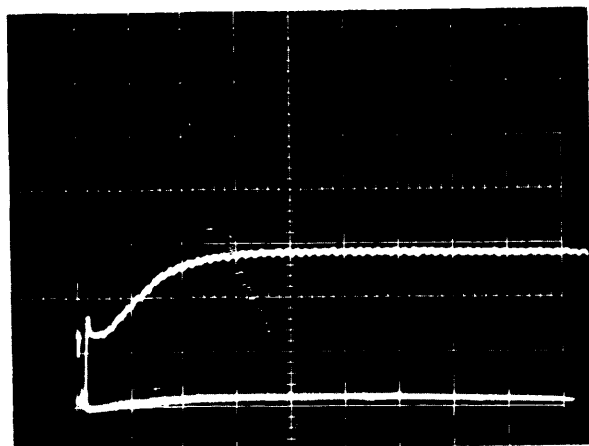
Fig.22 Curvas tiempo-temperatura de hierro "ARMCO"
(difusividad térmica con LASER)



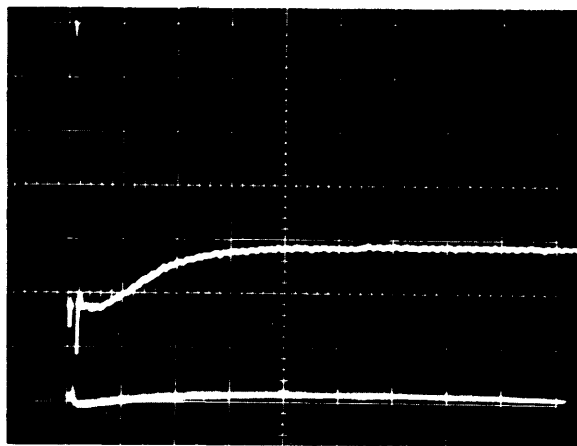
f



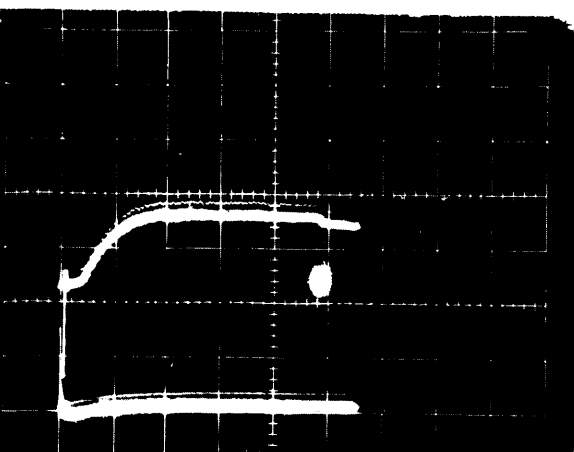
i



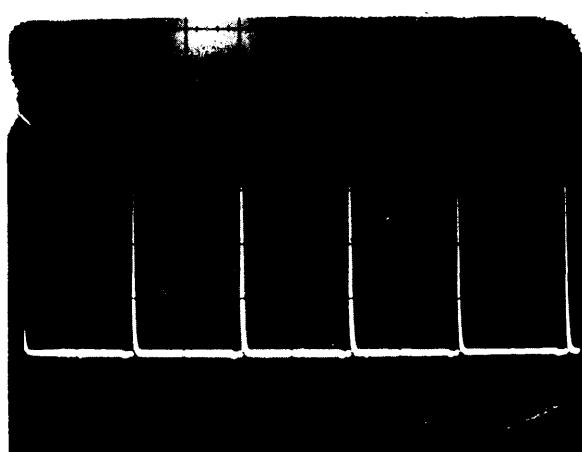
g



j



h



Calibración del osciloscopio despues de las medidas
con un generador Tektronix

Fig.22 (cont) Curvas tiempo-temperatura de hierro "ARMCO"
(difusividad térmica con LASER)

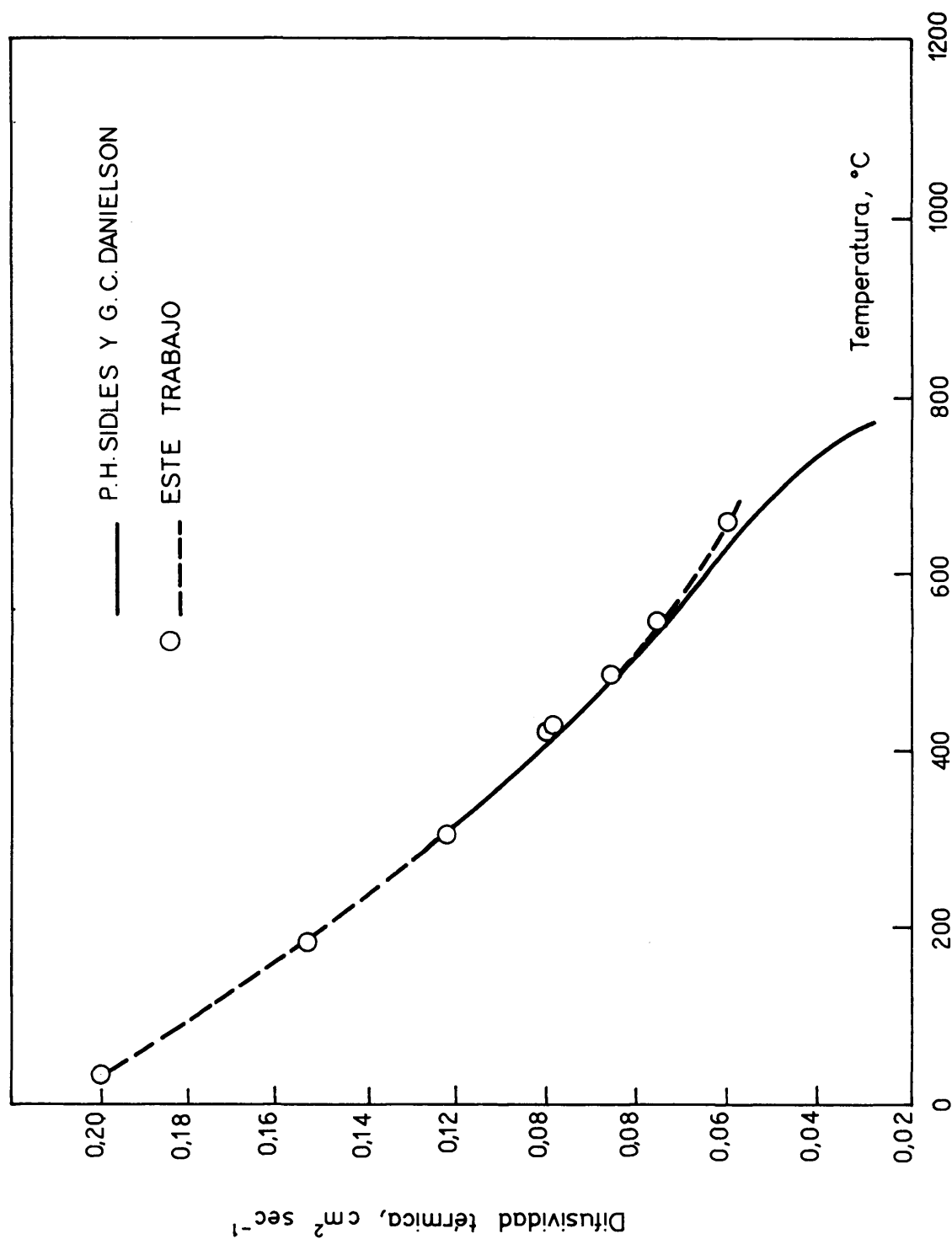


Fig. 23 Difusividad térmica del hierro "ARMCO"

TABLA XXVII

DIFUSIVIDAD TERMICA DEL HIERRO ARMCO

Referencia	Temperatura	Escala	$t_{1/2}$	α
ura 22	°C	m seg/cm	$\times 10^2$ seg.	cm seg ⁻¹
a	30	50	4,10	0,215
b	183	50	5,75	0,154
c	302	50	7,25	0,122
d	421	50	8,70	0,101
e	424,5	100	8,80	0,100
f	485,5	100	10,0	0,088
g	547	100	11,5	0,077
h	652,8	200	14,0	0,063
i	659,5	50	14,25	0,062
j	659,8	100	13,9	0,063

8.4.2. Nitruro de Circonio

Una vez realizado el calibrado del equipo de medida se efectuó la determinación de la difusividad térmica del ZrN para completar los datos de conductividad térmica de este compuesto.

Para ello se utilizó la ecuación (8.1), haciendo -

do uso de los datos de calor específico obtenidos por Coughlin y King⁵⁵ que están definidos por la ecuación siguiente:

$$C_p = 11,10 + 1,68 \times 10^{-3}T - 1,72 \times 10^{-5} T^2$$

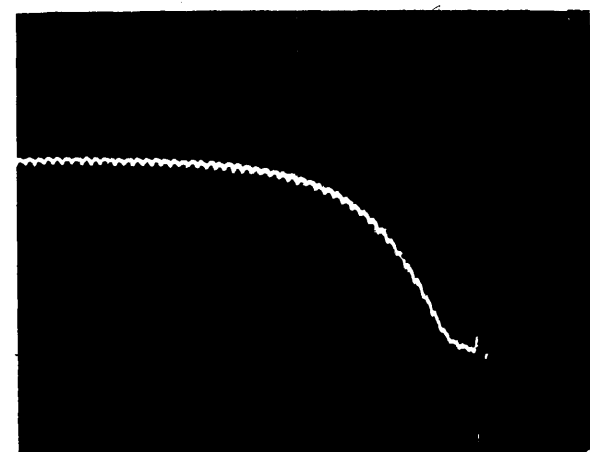
con un intervalo de temperatura de validez entre 298 y 1700 °K.

Se mecanizó, de una de las probetas de ZrN sinterizadas para la medida de la conductividad térmica por el método estacionario, una probeta de 6,35 mm (0,25 in) de diámetro por 2,54 m/m (0,1 in) de espesor. Un análisis químico de dicha probeta dió un contenido en nitrógeno del 13,0 % en peso.

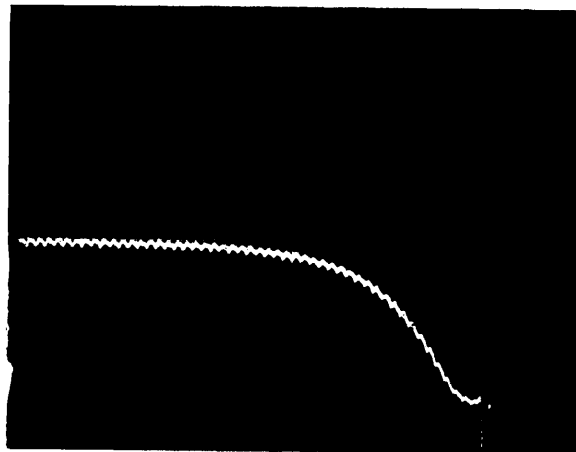
Se realizaron las medidas de difusividad térmica entre la temperatura ambiente hasta alrededor de los 600 °C. Las fotografías con la historia de la temperatura de la probeta causada en cada impulso térmico generado por el LASER, se dan en la Figura 24.

En la Tabla XXVIII se dan los valores de la difusividad térmica calculada de igual forma a la ya señalada para el hierro ARMCO, así como los valores obtenidos para la conductividad térmica.

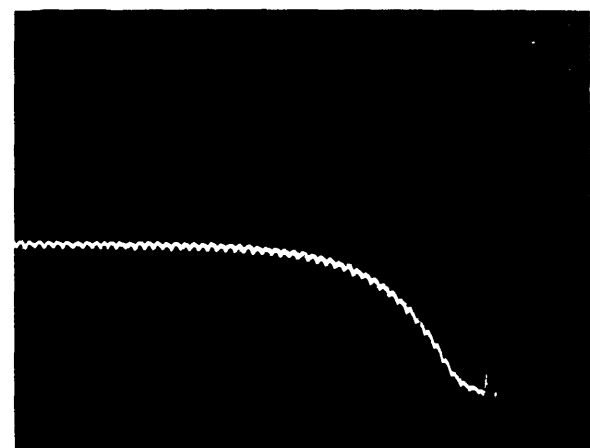
En los resultados de la resistividad eléctrica que serán descritos en el próximo capítulo, pudo observarse una cierta diferencia en los resultados obtenidos en probetas



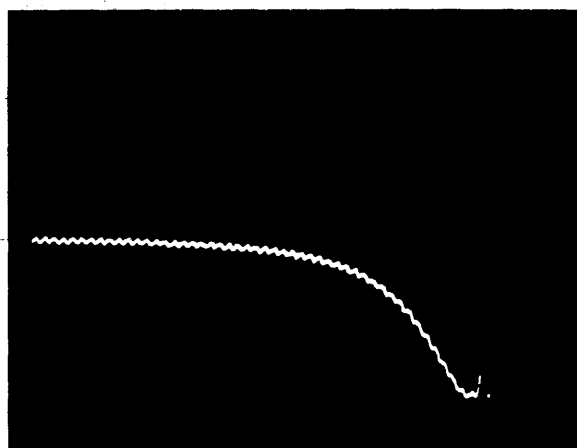
a



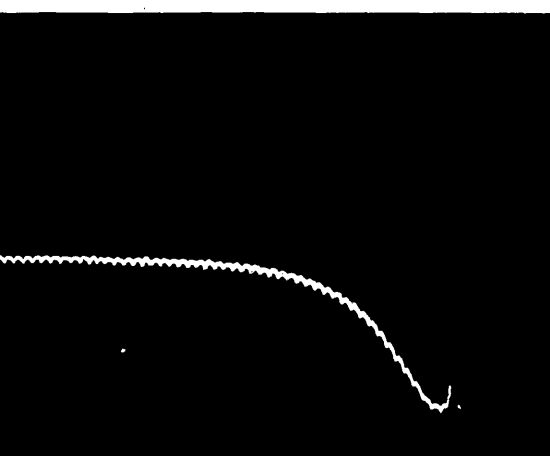
d



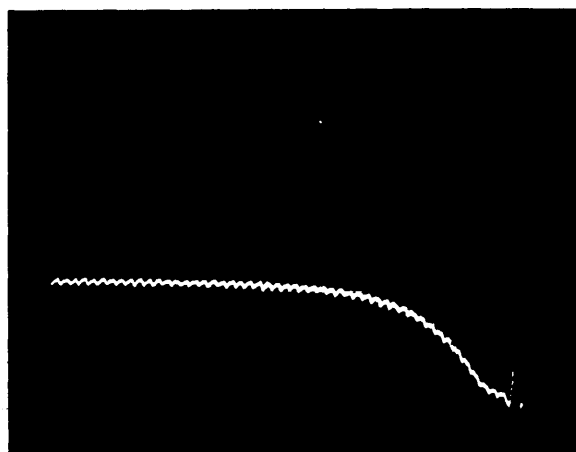
b



e

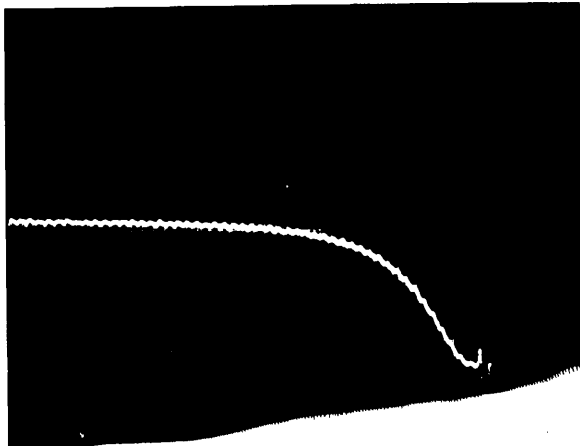


c

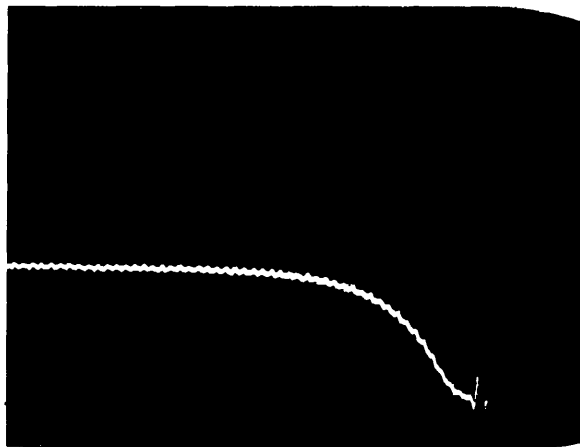


f

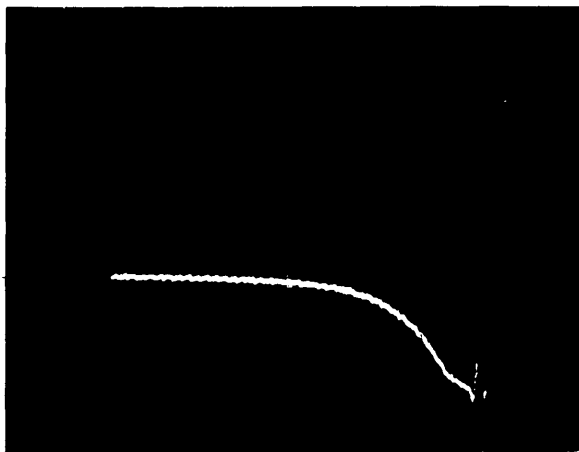
Fig. 24. - Curvas tiempo-temperatura del Nitruro de Zirconio, 11% peso N (difusividad térmica con LASER)



g



h



i

Fig. 24. (Cont.) Curvas tiempo-temperatura del Nitruro de Circonio, 11% peso N (difusividad térmica con LASER).

TABLA XXVIII

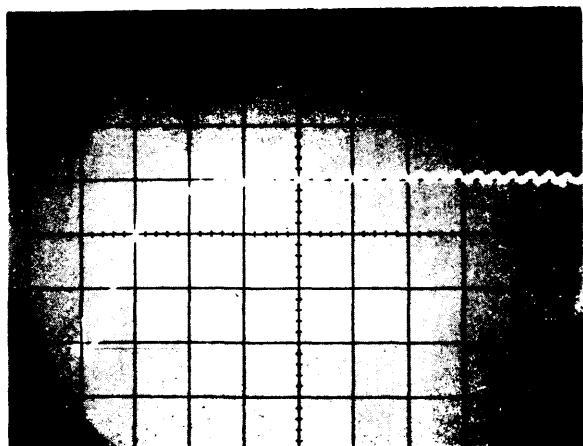
DIFUSIVIDAD TERMICA DEL NITRURO DE CIRCONIO
(Probeta con 11,0 % en peso de Nitrógeno)

Referencia Fig. 24	Temp. °C	t 1/2 seg.	α cm seg ⁻¹	C^{\dagger} cal g ⁻¹ °C ⁻¹	k cal cm ⁻¹ g ⁻¹ °C ⁻¹
a	26	0,138	0,0651	0,092	0,042
b	152	0,125	0,0719	0,103	0,052
c	174	0,123	0,073	0,1046	0,0536
d	216	0,123	0,073	0,107	0,0548
e	324	0,120	0,0749	0,111	0,0584
f	410	0,112	0,0803	0,1132	0,0638
g	457	0,115	0,0782	0,1147	0,063
h	484	0,110	0,0817	0,115	0,066
i	623	0,103	0,0873	0,118	0,0723

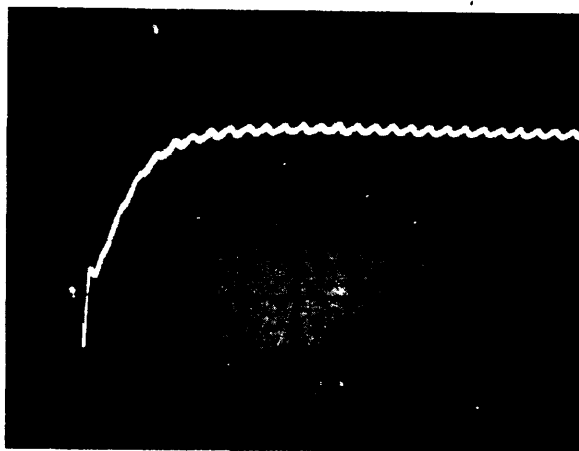
[†] Calculados a partir de la ecuación de Coughlin y King⁵⁵

con diferentes contenidos en nitrógeno (Figura 27, Capítulo IX). Teniendo en cuenta dicha diferencia se mecanizó una probeta de ZrN en una zona de la probeta de conductividad térmica donde el contenido en nitrógeno era aproximadamente del 11,6 % en peso, para realizar la medida de su difusividad térmica. Los resultados obtenidos en esta probeta están representados en la Figura 25 y en la Tabla XXIX.

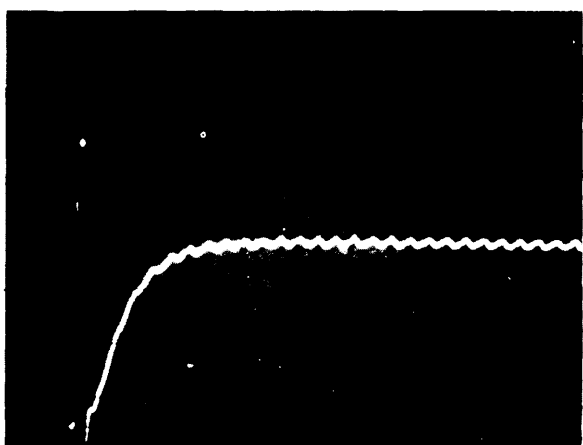
La conductividad térmica calculada a partir de la difusividad para las probetas del ZrN está representada en función de la temperatura en la Figura 20. En ella puede observarse que los valores obtenidos por los dos métodos, uno estacionario de flujo térmico radial y otro transitorio de difusividad térmica, concuerdan en el intervalo de temperatura entre 400 - 600 °C común a ambos aparatos, para probetas de igual contenido en nitrógeno. La muestra, con un contenido más elevado en nitrógeno del orden de 11,6 %, presentó una conductividad térmica más elevada como era previsible de los datos obtenidos en la resistividad eléctrica. (Capítulo IX. Figura 27).



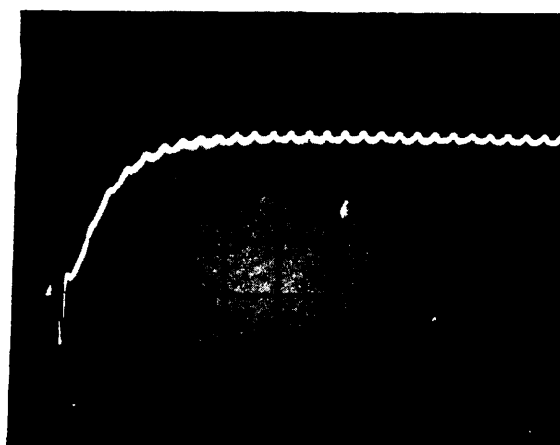
a



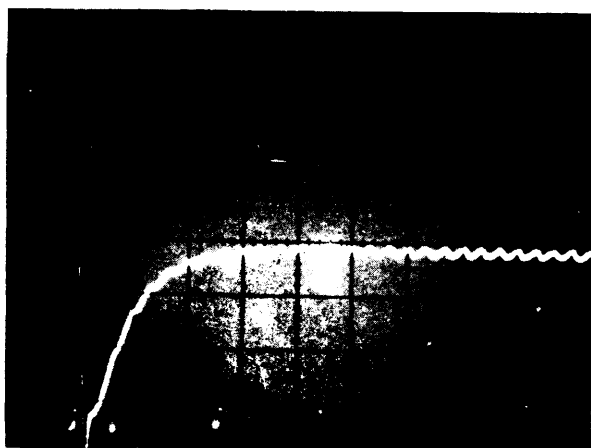
d



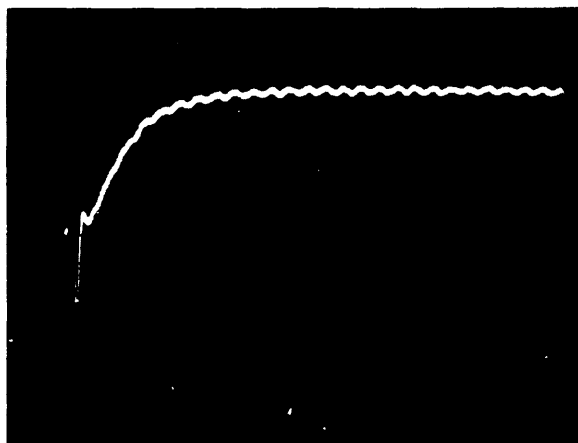
b



e

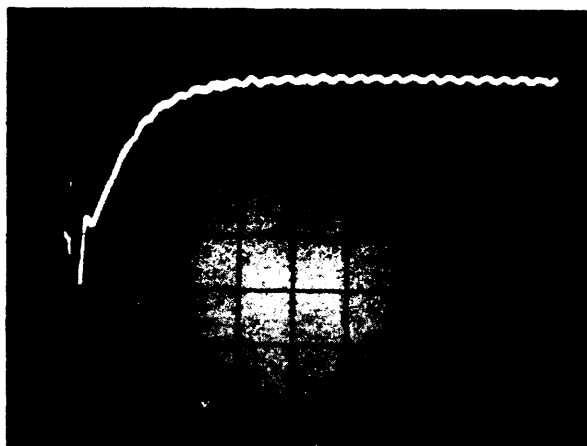


c

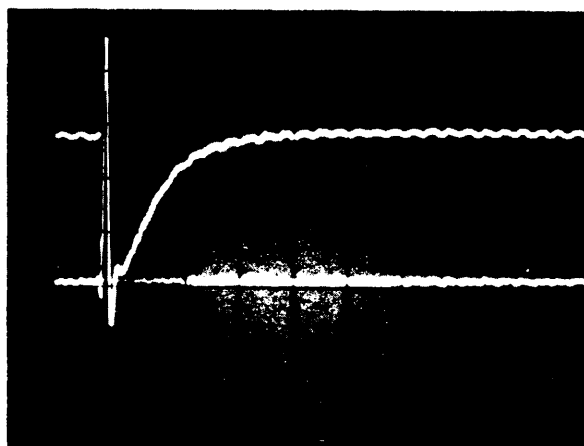


f

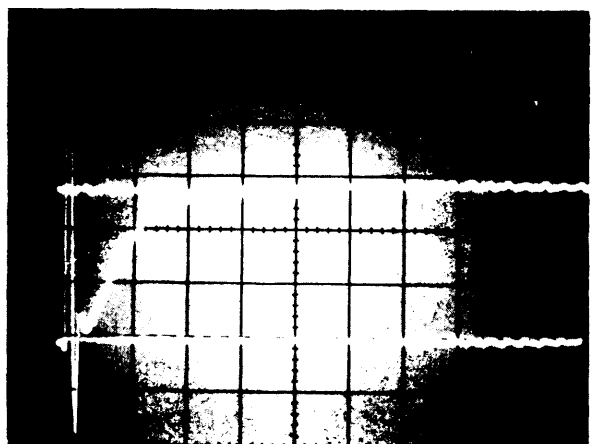
Fig. 25 Curvas tiempo-temperatura del Nitruro de Circonio, 11'6% peso N
(difusividad térmica con LASER)



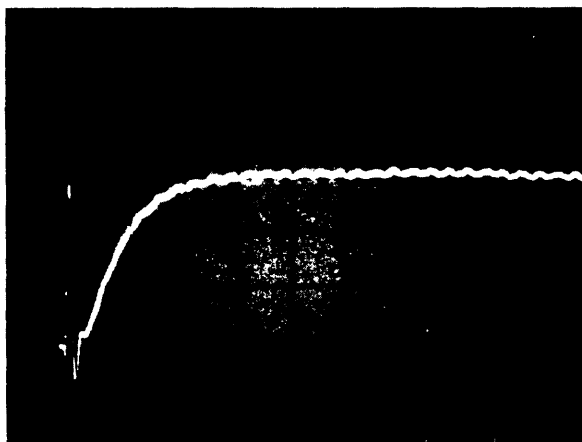
g



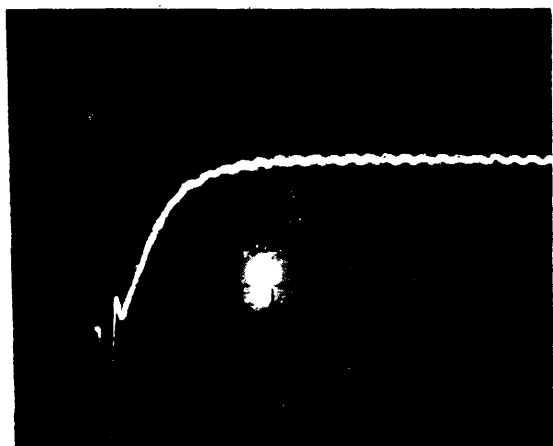
j



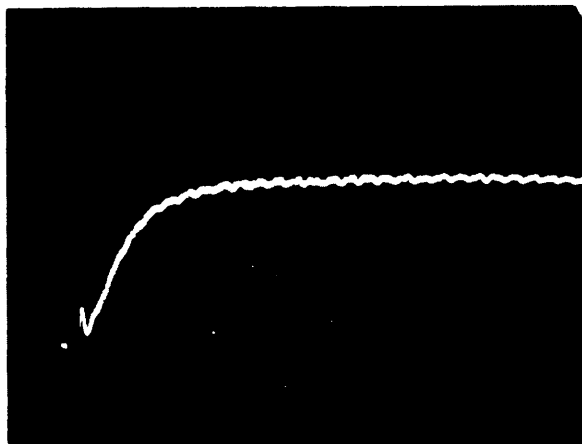
h



k



i



l

Fig. 25(cont.) Curvas tiempo-temperatura del Nitruro de Circonio, 11'6% peso N (difusividad térmica con LASER)

TABLA XXIX

DIFUSIVIDAD TERMICA DEL NITRURO DE CIRCONIO
(Probeta con 11,6 % en peso de Nitrógeno)

Referencia Fig. 25	Temp. °C	$t_{1/2}$ $\times 10^2 \text{ seg}$	α cm seg^{-1}	C^{\dagger} $\text{cal.g}^{-1} \text{°C}^{-1}$	k $\text{cal.cm g}^{-1} \text{°C}^{-1}$
a	25	4,00	0,134	0,092	0,084
b	74	3,885	0,137	0,097	0,093
c	98	4,225	0,127	0,099	0,088
d	129	4,33	0,124	0,102	0,088
e	164	4,445	0,121	0,104	0,088
f	218	4,55	0,117	0,107	0,089
g	260	4,725	0,113	0,109	0,086
h	311	4,725	0,113	0,111	0,088
i	312	4,56	0,115	0,111	0,090
j	406	4,725	0,113	0,113	0,090
k	494	4,45	0,120	0,115	0,096
l	496	4,55	0,117	0,115	0,094

\dagger Calculados a partir de la ecuación de Coughlin y King⁵⁵

Capítulo IX



RESISTIVIDAD
ELECTRICA
DEL
NITRURO
DE
CIRCONIO

CAPITULO IX

9.- Resistividad eléctrica del Nitruro de Circonio

9.1 Generalidades

La medida de la resistividad eléctrica ha comenzado a ser considerada en fecha reciente como medida de interés a la hora de interpretar los valores obtenidos de la conductividad térmica en metales y otros conductores metálicos.

Uno de los pocos autores que incluyó desde un principio la resistividad eléctrica como medida de rutina en la determinación de la conductividad térmica de materiales fue R.W.Powell del National Physical Laboratory (Inglaterra). Entre las ventajas encontradas por dicho autor para realizar estas medidas, expuestas en una conferencia recientemente⁵⁶, destacan las siguientes:

a) Permiten confirmar cuando existe un cambio en la conductividad térmica como resultado del tratamiento térmico asociado con el ensayo (esto sucede con determinados aceros, y algunas aleaciones de Aluminio y Magnesio). También pueden denunciar algún error experimental introducido durante el ensayo de conductividad tal como el desplazamiento de la probeta, contaminación de los termopares, etc.

b) Permiten alcanzar cierta correlación simple entre la conductividad térmica, la eléctrica y la temperatura

media que es válida entre ciertos límites para muchos grupos importantes de metales y aleaciones. La resistividad no sólo suministra así una comprobación de las experiencias sino que incluso se utiliza con éxito en la estimación de la conductividad térmica. A éstas razones de carácter experimental se debe añadir el que el valor de la resistividad eléctrica define generalmente la pureza del metal o conductor metálico. De acuerdo con la regla de Matthiesen la resistividad ρ de un metal que contiene pequeñas cantidades de impurezas puede escribirse:

$$\rho = \rho_0 + \rho_T \quad (9.1)$$

donde ρ_0 es una constante que aumenta con el contenido en impurezas y es independiente de la temperatura y ρ_T es la parte de la resistividad que es dependiente con la temperatura.

9.2 Procedimiento experimental y equipo

La medida de la resistividad eléctrica se realizó utilizando el método potenciométrico. En este método se mide la resistencia desconocida comparándola con una resistencia patrón del mismo orden de magnitud acoplada en serie con ella.

Un diagrama del circuito eléctrico utilizado se da en la Figura 26. La resistencia de cada una de las probetas se calculó a partir de la caída de potencial en la resistencia patrón y en la probeta según la fórmula:

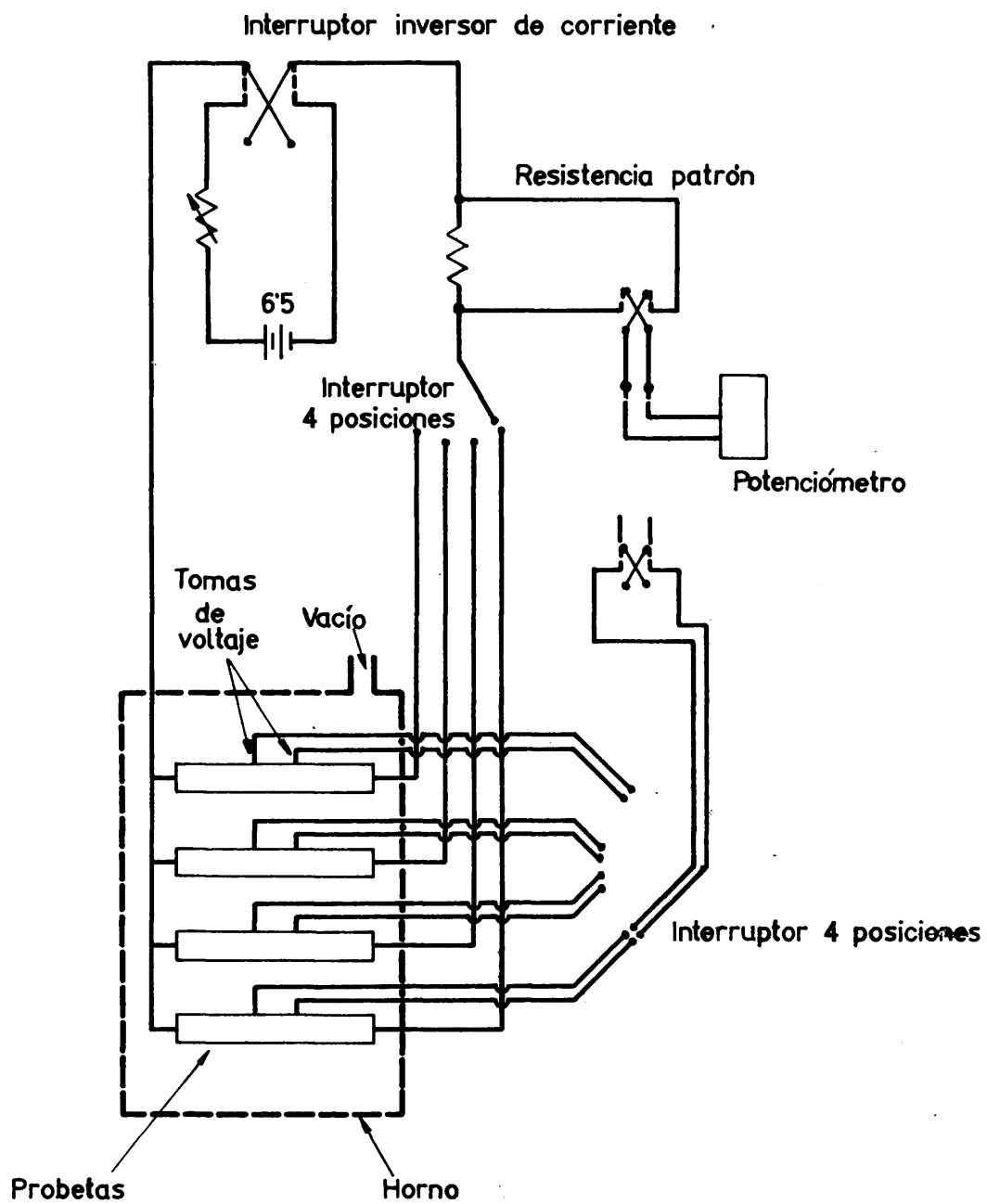


Fig. 26 Circuito eléctrico del método potenciométrico de resistividad eléctrica

$$R_x = R_p \cdot \frac{E_x}{E_p} \quad (9.2)$$

donde R es la resistencia y E la caída de potencia, los subíndices x y p representan probeta y patrón respectivamente.

La resistividad eléctrica se calculó por la fórmula

$$\rho = R \cdot \frac{A}{L} \quad (9.3)$$

donde A es el área transversal de la probeta, L es la longitud entre los puntos de caída del potencia y R es la resistencia eléctrica de la probeta entre dichos puntos.

Las medidas se realizaron en probetas rectangulares de 30 m/m de longitud por 3 m/m de lado. Para temperaturas por encima de la temperatura ambiente las probetas se calentaron en un horno Marshall en un vacío de 5×10^{-5} m/m de Hg obtenido con una bomba de difusión. La calefacción del horno se realizó utilizando un regulador Gardsman y un transformador de núcleo saturado.

El diseño del equipo permitió realizar las medidas de resistividad para cada experiencia en cuatro probetas montadas en paralelo. La medida de la temperatura se realizó con cuatro termopares de Pt - Pt, 10 % Rh situados en los extremos de dichas probetas. Estos termopares se sacaron de la cámara de vacío a través de cierres de resina "epoxy" y se lle

varon a un vaso Dewar con hielo donde hizo el contacto con su conductor respectivo en un bulbo con mercurio. Las lecturas de la temperatura y de la caída de potencial se realizaron utilizando un potenciómetro universal y un galvanómetro de 0,45 μ v/m/m de sensibilidad de escala (ver Tabla XXII).

La corriente que circuló por las probetas se generó mediante una batería Willard de 6 v., en serie con dicha batería se intercaló una resistencia de tres décadas. (General Radio Co.) La resistencia patrón utilizada y a lo largo de la cual se midió la caída de potencial era una de Rubicon de 1 Ω . La resistencia de la probeta se obtuvo a partir de dicha caída de potencial y de la correspondiente caída de potencial en cada probeta. Para efectuar estas medidas en un plazo de tiempo corto se utilizó un contactor de diez posiciones.

Los puntos de toma de potencial en cada probeta se hicieron con dos hilos de molibdeno montados en forma de muelle con objeto de garantizar el contacto con la probeta en todo el intervalo de temperatura. Cada hilo se unió a un conductor mediante una soldadura por puntos, sacando éste de la cámara de vacío de igual forma que los termopares y salidas de corriente.

Con objeto de eliminar los efectos termoelectricos introducidos por los contactos de los diferentes materiales que componían el sistema, se invirtió la polaridad de la co-

riente en cada medida con objeto de cambiar el sentido de aquella. Dicha inversión está representada en las tablas de datos experimentales por el signo \sim .

Todas las lecturas se realizaron una vez alcanzado el régimen estacionario en el interior del horno siendo la variación de la temperatura durante cada medida menor del 1%. Las medidas se efectuaron a intervalos crecientes de temperatura desde la temperatura ambiente hasta 1000 °C, siguiéndose en algunas ocasiones la variación de la resistencia durante el enfriamiento del horno.

La distancia entre las tomas de potencial en cada probeta se midió antes de cada ensayo utilizando un microscopio "Utilex" con micrómetro desplazable (J. Swift & Sons) con una precisión de 0,1 %.

9.3 Datos experimentales

En las Tablas C,1; C.2 y C.3 del Apéndice C figuran los datos experimentales obtenidos en las probetas investigadas del ZrN.

En la Tabla C.1 se dan los valores de la resistividad de las probetas 1 y 2 determinados en la primera experiencia. La temperatura máxima alcanzada con la probeta 1 fué de 676 °C, perdiéndose el contacto de la toma de potencial en la 2 a los 178 °C. En la Tabla C.2 figuran los valores obtenidos

en las probetas 1.2.3 y 4 que se montaron en paralelo según el esquema dado en la Figura 26. Es de señalar la gran precisión alcanzada en estos ensayos, ya que los valores se reprodujeron dentro del 1 %. La temperatura máxima de trabajo en esta experiencia alcanzó casi los 1000 °C, excepto en la probeta 3 (222 °C). En la Tabla C.3 se da el valor obtenido a temperatura ambiente para una pequeña probeta 5.

El contenido en nitrógeno varió de unas muestras a otras, dándose el valor para cada una de ellas en la Figura 27, en donde se representa un resumen de los datos experimentales obtenidos en función de la temperatura. También se da en dicha figura los valores publicados en la bibliografía de la resistividad eléctrica del ZrN a temperatura ambiente.

En todas las experiencias se midió la resistividad eléctrica antes de iniciarse y después de finalizado el ensayo, con objeto de comprobar si habían variado las condiciones experimentales durante el mismo. En todos los casos pudo observarse que la medida se reprodujo dentro de un valor aproximado al 1 %.

9.4 Discusión de los resultados

Como ya se señaló en la revisión bibliográfica efectuada en el Capítulo II existen muy pocos datos de la resistividad eléctrica del ZrN obtenidos en un intervalo de tem

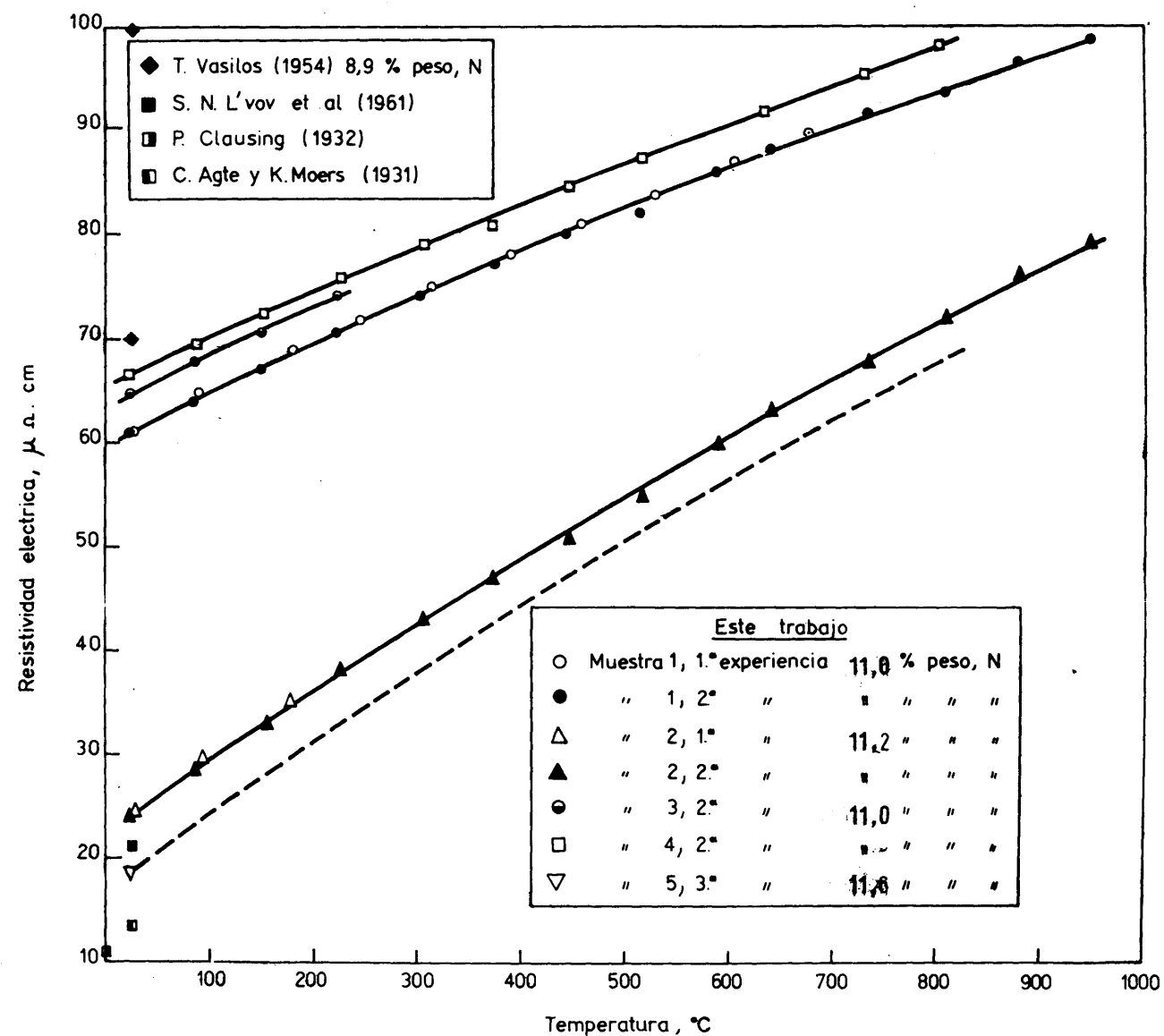


Fig. 27 Resistividad eléctrica del ZrN

peratura. Los valores publicados se obtuvieron en general a temperatura ambiente y están dados en la Tabla VII y en la Figura 27. La dispersión que existe en los mismos se debe principalmente a las grandes diferencias en la composición y porosidad de las muestras y probablemente en el método de medida. Esto puede deducirse fácilmente a la vista de los resultados de esta investigación ya que la determinación de la resistividad se efectuó en probetas cuyo contenido en nitrógeno varió entre el 11 y el 11,5 % en peso.

El valor de la resistividad en la probeta con una concentración aproximada del 11,6 % en nitrógeno es de 18,8 $\mu\Omega$ cm siendo similar al señalado por Agte y Moers (13,6 $\mu\Omega$ cm), L'vov y co. (21,1 $\mu\Omega$ cm) y Becker (20 $\mu\Omega$ cm) a la temperatura ambiente.

No existen datos a temperaturas elevadas para compararlos con nuestros resultados y sólo Clausing halló el valor de 0,00409 $^{\circ}\text{C}^{-1}$ para la pendiente de la resistividad del ZrN en un intervalo de temperatura entre 87,8 $^{\circ}\text{K}$ y 273 $^{\circ}\text{K}$. Dicho valor coincide dentro de un 3 % con la pendiente de las probetas con 11,2 y 11,6 % de nitrógeno que es de 0,00393 $^{\circ}\text{C}^{-1}$ entre 25 $^{\circ}\text{C}$ y 600 $^{\circ}\text{C}$.

Las probetas con un contenido menor en nitrógeno dieron un valor de la resistividad entre 60 y 70 $\mu\Omega$ cm. Esta elevación está de acuerdo con la teoría de Matthiesen que señala que el incremento de la resistencia en un metal aumenta

con pequeñas concentraciones de impurezas en solución sólida con él y es en general independiente de la temperatura. Esto sucede en las muestras de ZrN cuyo contenido en nitrógeno era inferior al estequiométrico debido a la vaporización de este elemento durante la sinterización a 1900 °C. Los átomos de circonio metálico que quedaron libres permanecieron en solución sólida con las moléculas de ZrN aumentando así el valor de ρ en la ecuación (9.1). De esta forma pueden explicarse los altos valores de la resistividad obtenidos por Friederich y Sittig²⁰ ($160 \mu\Omega \text{ cm}$) en una probeta de ZrN con un contenido del 15 % en peso de ZrO_2 , y por Vasilos y Kingery⁶ ($70 - 100 \mu\Omega \text{ cm}$) en probetas con 8,9 % de porosidad y que confirman esta teoría.

La curva de trazos de la Figura 27 para la probeta con una concentración más aproximada a la estequiométrica se representó teniendo en cuenta la pendiente de las otras probetas y es una estimación muy aproximada del valor de ρ en función de la temperatura.

Capítulo X

DISCUSION
DE LA
CONDUCTIVIDAD
TERMICA
DEL
NITRURO DE
CIRCONIO
Y
OTROS COMPUESTOS
REFRACTARIOS DE
ELEMENTOS DE
TRANSICION

CAPITULO X

10. Discusión de la conductividad térmica del nitruro de circonio y otros compuestos refractarios de elementos de transición.

10.1 Introducción.

Según se señaló al plantear el fin de esta investigación (Capítulo III, 3.2), el propósito de la determinación experimental de la conductividad térmica del nitruro de circonio era no solo la resolución de la gran discrepancia de los valores publicados sobre esta propiedad en dicho compuesto sino el encontrar una interpretación teórica a su dependencia con la temperatura.

En este capítulo se discuten primero los valores experimentales obtenidos con el nitruro de circonio por nosotros comparándolos con los publicados por otros autores. A continuación se discuten brevemente los valores experimentales obtenidos en otros nitruros y carburos de elementos de transición, comparando por último estos resultados entre sí teniendo en cuenta las teorías actuales sobre la conductividad térmica en estos materiales.

10.2 Discusión de los datos experimentales obtenidos con el nitruro de circonio.

10.2.1. Material utilizado

En las Tablas X, XI, y XII (Capítulo IV) figuran las características físicas de las probetas utilizadas, así como un análisis químico de las mismas. En ellas puede observarse que los valores de las constantes físicas son similares a aquellos obtenidos por otros autores. Así la densidad determinada por medición y pesada, es alrededor de un 98 % de la obtenida por Van Arkel⁴⁵ a partir de la dimensión de la celda unidad. Por otra parte la dimensión de la celda unidad calculada experimentalmente en una probeta a partir del diagrama Debye-Scherrer (Figura 28) era de 4,58 Å, correspondiente a una celda centrada en las caras y que coincide con la celda de ZrN señalada por Pearson en el "Handbook of Lattice Spacings and Structure of Metals (1958)" Aunque la muestra se sobreexpuso casi dos veces a lo normal no aparecieron líneas débiles con lo que se evidenció la no existencia de circonio metálico en su estructura.

Por último el análisis químico del ZrN en polvo utilizado como materia prima se mantuvo en un valor próximo al estequiométrico, perdiendo sin embargo parte de su contenido en nitrógeno durante la sinterización en caliente.

En la Tabla XXX se da un cuadro comparativo de las características de las probetas utilizadas en esta investigación así como las de aquellas fabricadas por Vasílos y Kingery. En dicha Tabla puede apreciarse claramente la gran diferencia no solo en cuanto a composición química se refiere sino incluso en la porosidad total de las mismas.

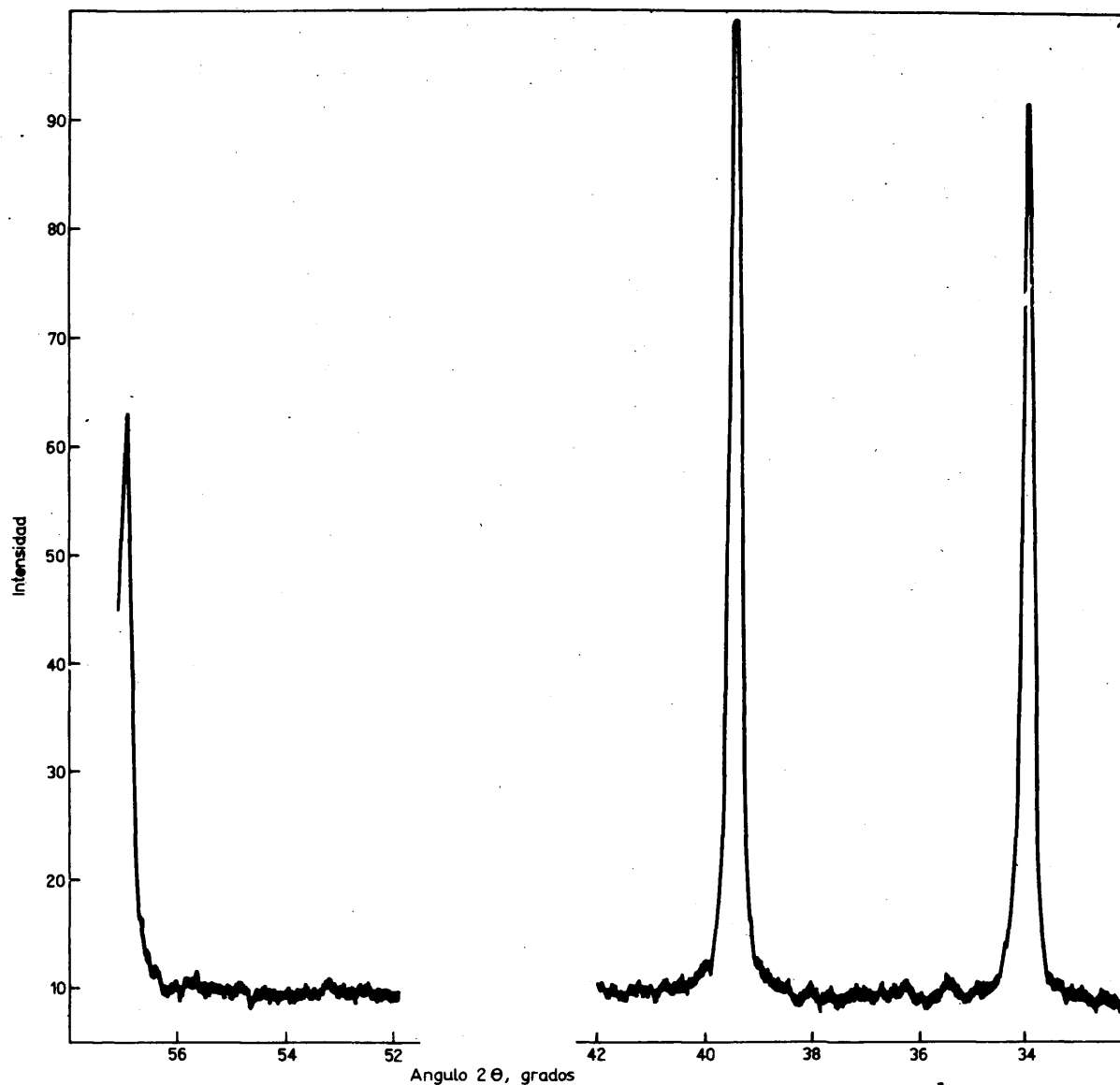


Fig. 28 Registro de un diagrama Debye-Scherrer de una muestra de nitruro de circonio

TABLA XXX
Características Físicas de las Probetas de ZrN

Parámetros	Vasilos y Kingery	Esta investigación	Valor teórico
Celda Unidad	-	4,58 Å	4,5745 Å
Porosidad total	20 %	2 %	-
Densidad	-	7,05	7,18
Análisis químico (%)			
Zr	81,8	85-86	86,7
N	8,9	10,9-11,6	13,3
O	5,2	-	-

Dicha diferencia se observó también en los datos experimentales de resistividad eléctrica según se ha señalado anteriormente (Capítulo IX, 9.4).

10.2.2 Precisión y exactitud de las medidas experimentales de conductividad térmica en régimen estacionario.

Según se señaló en el Capítulo VII, la ecuación (7.1) utilizada para un flujo térmico radial en régimen estacionario, viene dada por:

$$k = \frac{q}{2\pi L} \cdot \frac{\ln r_2/r_1}{\Delta T}$$

El cálculo del error máximo posible de la conductividad evaluando cada una de las variables que intervienen en la ecuación anterior conduce a un valor del orden del 16 %. Si dichos errores se consideran que son al azar, el valor más probable del error de las medidas puede señalarse que es inferior a dicho número. Teniendo en cuenta la serie de suposiciones que hay que aplicar para considerar válida la fórmula expuesta, tales como: que se ha alcanzado el régimen estacionario al realizar la medida, que el flujo térmico longitudinal es mínimo, que son isotermas las dos líneas concéntricas a partir de las que se calcula el ΔT , etc., se calcularon de forma experimental tanto la reproducibilidad de las medidas como la exactitud

de las mismas. Para ello se intercaleron, durante las medidas de la conductividad del ZrN, experiencias con una probeta de hierro ARMCO utilizada como patrón. Los valores obtenidos se dan en la Tabla XXXI y estan representados en la Figura 29. En ella puede observarse que la dispersión de los mismos respecto al valor más probable era inferior al 6 % en el intervalo de temperatura comprendido entre 500 y 900 °C. Por encima de esta temperatura se realizó la lectura de la misma con un pirómetro óptico elevándose esta dispersión al 10 %. Las medidas realizadas por debajo de los 500 °C tuvieron una dispersión mayor debido al error que se introduce al ser el valor de ΔT muy pequeño. Dicha temperatura se consideró como límite inferior de medida de este equipo.

La exactitud del método se comprobó también experimentalmente comparando el valor más probable obtenido con el hierro ARMCO con los datos publicados en la bibliografía (Tabla XXV, Capítulo VII) observándose que coinciden con estos dentro de un 4 %.

10.2.3 Precisión y exactitud de las medidas experimentales de conductividad térmica en régimen transitorio.

El cálculo de la conductividad según el método transitorio, se realizó utilizando la ecuación (8.1):

$$k = \alpha \times c \times D$$

TABLA XXXI

Datos experimentales sobre la reproducibilidad de las medidas de conductividad en régimen estacionario con hierro ARMCO

Conductividad térmica, w/cm °C							
Temperatura °C	Experiencia 1	Temperatura °C	Experiencia 2	Temperatura °C	Experiencia 3	Temperatura °C	Experiencia 4
534	0,427	594	0,393	890	0,265	462	0,505
632	0,396	707	0,320	990	0,319	635	0,379
725	0,350	828	0,297	1080	0,276	787	0,292
839	0,271					896	0,257

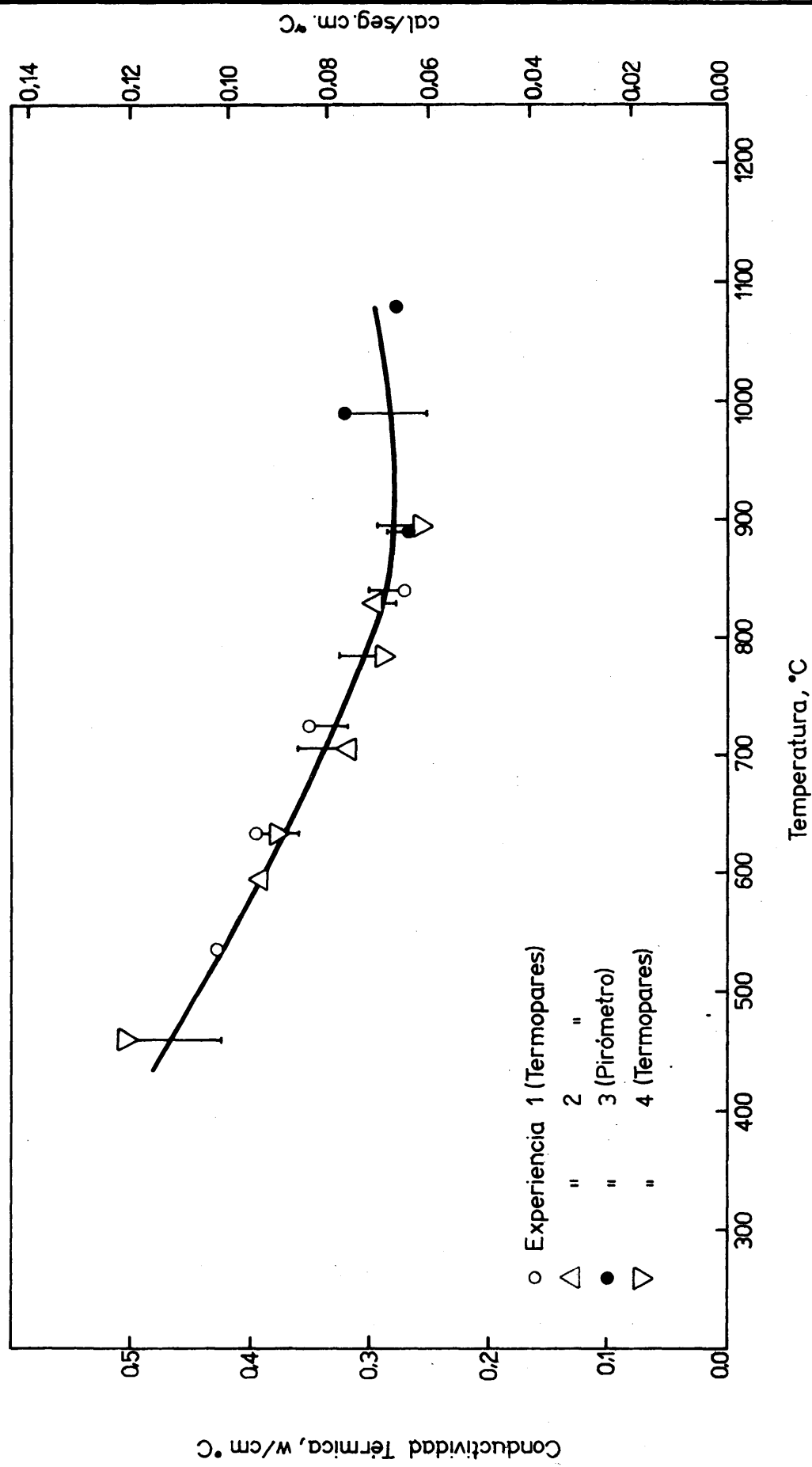


Fig. 29 Reproducibilidad de los valores de la conductividad térmica del hierro ARMCO

Diferenciando esta ecuación con objeto de obtener una expresión del error $k \left(\frac{\Delta k}{k} \right)$ se obtiene:

$$\left(\frac{\Delta k}{k} \right) = \left(\frac{\Delta \alpha}{\alpha} \right) + \left(\frac{\Delta c}{c} \right) + \left(\frac{\Delta D}{D} \right)$$

El error del calor específico (c), depende del método experimental seguido en su determinación. En esta investigación se han utilizado los datos suministrados por Coughlin y King⁵⁵ (Capítulo VIII), que dan un error inferior al 1 % para dicha variable. La densidad se calculó según se indicó anteriormente por medición y pesada, siendo el error despreciable comparado con el de las otras magnitudes.

El coeficiente de difusividad térmica se midió utilizando la fórmula (A 7, Apéndice A):

$$\alpha = \frac{1,38 \times L^2}{\pi^2 \times t^{1/2}}$$

En dicha ecuación, el error de la medida del espesor de la probeta (L) es despreciable frente al del tiempo ($t^{1/2}$). Este último se calculó a partir de las fotografías obtenidas con el osciloscopio (Figuras 22, 24 y 25), siendo su error inferior al 3 %. La temperatura del horno de tántalo se midió potenciométricamente siendo el error función del intervalo de la medida pero su valor fué

siempre inferior al 0,5 %. La suma de las magnitudes mencionadas alcanza un valor alrededor del 4,5 % que es inferior si se consideran estos errores al azar.

La exactitud del método alcanzó también un valor similar al 4 %. Dicho valor se obtuvo al comparar los resultados de este trabajo con los obtenidos por Sidles y Danielson⁵⁴ (Capítulo VIII, 8.4), en una probeta de hierro de ARMCO.

10.2.4 Discusión de los resultados de la conductividad térmica del ZrN.

Al analizar los resultados experimentales hay que considerar dos aspectos fundamentales de los mismos; uno de ellos se refiere a las características físicas y químicas de las probetas ensayadas, estando el otro relacionado con los métodos experimentales de medida.

Las propiedades físicas del material utilizado en la presente investigación se analizaron por diversas técnicas de medida según se ha señalado en la sección anterior. Para los análisis químicos, realizados en dos laboratorios diferentes, se siguieron dos técnicas asimismo distintas.

Atomics International utilizó un método gravimétrico para el análisis del circonio y el método de destilación de Kjeihldal para el nitrógeno. Los análisis se rea-

lizaron en una probeta grande de conductividad térmica (ref. 1 en Tabla XXXII) y en una pequeña (ref. 2) mecanizada de otra similar a la anterior y cuya coloración más amarilla señalaba un posible contenido mayor en nitrógeno.

Los análisis obtenidos en la Junta de Energía Nuclear se realizaron en las probetas (ref. 3, 4 y 5 en Tabla XXXII) similares a la ref. 1 de Atomics y en una probeta con mayor contenido en nitrógeno (ref. 6). El método utilizado en este centro para el análisis de nitrógeno era el de fusión en vacío, con un equipo señalada por la "American Standard Testing Materials" para el análisis de gases en metales por fusión en vacío. La determinación del circonio se realizó por espectrometría de fluorescencia de Rayos X.

Al comparar los resultados de ambos laboratorios, se observa la gran coincidencia alcanzada en el valor de la concentración de circonio de 85,8 %, valor éste muy próximo al estequiométrico. Sin embargo existió una cierta dispersión en el contenido en nitrógeno determinado en las probetas con una menor concentración de este elemento coincidiendo sin embargo los resultados en las otras probetas (ref. 2 y ref. 6). Es muy difícil la elección de uno u otro valor debido a que los dos métodos utilizados son válidos precisamente para el nitrógeno. La técnica de medida por fusión en vacío está recomendada para la determinación de nitrógeno en el ZrN por Sloman⁵⁷, aunque se hizo necesaria la introducción de algunas modificaciones en el método empleado ya que estaba montado para la determinación de con-

TABLA XXXII

Análisis químico del nitrato de circonio

Referencia	ATOMIC INTERNATIONAL		JUNTA DE ENERGIA NUCLEAR		Valor teórico
	Zr (%)	N (%)	Zr (%)	N (%)	
1	85,8	9,5	-	-	Zr 86,7
2	-	11,5	-	-	N 13,3
3	-	-	85,8	10,94	
4	-	-	-	11,10	
5	-	-	86,0	11,12	
6	-	-	85,2	11,66	

Atomic International - Zr (método gravimétrico)

N (destilación Kjeldahl)

Junta de Energía Nuclear - Zr (espectrometría de fluorescencia de Rayos X)

N (fusión en vacío. Norma ASTM)

centraciones mucho menores de nitrógeno. Por todo lo dicho anteriormente aunque a lo largo de este trabajo se hable de una concentración de 11 % en nitrógeno hay que señalar que no existe una precisión en este número ya que dicho valor oscila realmente entre el 10 - 11 % N.

En la Figura 20 estan representados todos los valores experimentales de la conductividad obtenidos por las dos técnicas de medida. Como se puede observar existe una yuxtaposición de los resultados obtenidos por el método transitorio en el intervalo bajo de temperatura y por el método estacionario en el intervalo alto, en las probetas con menor concentración en nitrógeno. Asimismo se observa que los datos obtenidos por encima de los 1000 °C utilizando un pirómetro óptico se corresponden también con los obtenidos a temperaturas inferiores en el intervalo de termopares. La dispersión de los valores experimentales se puede justificar por una parte en la propia limitación del método de medida y por otra en las diferencias en el contenido en nitrógeno de las probetas.

La influencia en el contenido de este elemento ya se ha señalado al analizar los resultados experimentales de la resistividad eléctrica (Figura 27). Sin embargo los resultados estan acordes con el valor obtenido de la resistividad eléctrica en una probeta con dicha concentración.

Según se señaló en el capítulo I, los únicos valores encontrados en la bibliografía de la conductividad

del ZrN estan representados en la Figura 1c. El dato de L'vov y colaboradores²⁴ obtenido a temperatura ambiente coincide con el obtenido en la presente investigación para la probeta con 11,0 % N. De igual forma el valor de la resistividad eléctrica a temperatura ambiente de los referidos autores coincide con los valores de nuestra experimentación (Figura 27).

No sucede lo mismo con los datos publicados por Vasilos y Kingery⁶ (Figura 1c). La diferencia en el contenido de nitrógeno y presencia de impurezas justifican en parte los altos valores que éstos últimos autores dan tanto de resistividad eléctrica como los valores bajos en conductividad térmica. Sin embargo no existe aparentemente ninguna explicación para la dependencia con la temperatura que ellos encontraron. Según se ha señalado anteriormente (Capítulo I), Laubitz³⁰ demostró matemáticamente que el método comparativo utilizado por Vasilos no era válido utilizando probetas de Al_2O_3 como referencia, debido a la gran diferencia que existe con la conductividad térmica de los carburos y nitruros con este material. Sin embargo dado que en aquella investigación utilizaron también un segundo método de medida, de carácter absoluto éste, hay que suponer que también en éste método introdujeron errores importantes al obtener resultados similares. A esta conclusión se llega también si se calcula el valor de la contribución electrónica a la conductividad térmica total a partir de la ecuación de Wiedeman-Franz y su función con la temperatura y se compara con el valor de la conductividad térmica hallada.

En la Tabla XXXIII se dan los valores de la conductividad en función de la temperatura, tomados a partir de las curvas publicadas en el referido trabajo así como los valores de la resistividad eléctrica. Estos últimos se han calculado utilizando el valor obtenido por ellos a temperatura ambiente y extrapolando a temperaturas elevadas a partir de los resultados experimentales obtenidos en nuestras experiencias. Dada la precisión y exactitud con las que se realizaron estas medidas puede considerarse que la variación de la resistividad eléctrica con la temperatura sería muy similar a la que habrían encontrado Vasilos y Kingery si hubieran realizado dicha determinación.

De ésta forma puede comprobarse que el valor de la contribución electrónica calculada a partir de la temperatura ambiente es notablemente superior al valor de la conductividad térmica total. La otra contribución de las ondas de la red (phonons) debería por tanto no solo disminuir notablemente con la temperatura sino alcanzar incluso, en abierta contradicción con la realidad, valores negativos para que compensara el valor de la referida contribución electrónica.

10.3 Discusión de los datos experimentales publicados sobre la conductividad térmica de algunos nitruros y carburos de titanio y elementos de transición (TiC, ZrC, TiN y ZrN).

En el Apéndice B se da un resumen de las teorías actuales sobre la conductividad térmica en sólidos.

TABLA XXXIII

Análisis numérico de los datos experimentales obtenidos por Vasilos y Kingery^{6,7} en el nitruro de circonio.

Temperatura	Conductivi-	Resistividad	Componente
	dad térmica	eléctrica *	electrónica
° K	cal/cm.seg.°C	$\mu\Omega$ cm	cal/cm. seg. °C
573	0,33	82	0,418
673	0,27	86,5	0,455
773	0,22	90	0,468
873	0,19	94	0,543
973	0,18	97,5	0,583
1073	0,16	102	0,615
1173	0,16	105	0,652
1273	0,16	109	0,682

*
Valores extrapolados

En general, la conductividad térmica en metales y aleaciones puede considerarse formada por dos componentes de carácter aditivo, uno debido a los portadores de corriente (electrones) y otro a las ondas de la red. Por lo tanto la conductividad térmica puede expresarse según la ecuación (B1) en el referido Apéndice por: $k = k_e + k_L$. Al analizar la dependencia de la conductividad con la temperatura es necesario por lo tanto conocer la dependencia de ambas contribuciones con la misma.

Debido a que la ley de Wiedemann-Franz tiende a cumplirse a temperaturas por encima de la temperatura ambiente ($T > \theta$), nos permite calcular de una forma explícita el valor de la contribución electrónica. Este cálculo ha sido realizado por los diferentes autores de las medidas en los compuestos que se discuten. En la Figura 30 se representan los valores de k_e en función de la temperatura para los referidos materiales. En ella puede observarse el carácter exponencial de la variación de k_e con la temperatura que es similar en los carburos de uranio, circonio y titanio, tendiendo a permanecer constante a temperaturas elevadas. Sin embargo en los nitruros dicha variación aparece con carácter lineal, véase el caso del UN y del ZrN (11,2 % N). La dependencia de k_e con la temperatura se aparta de esta variación en el ZrN (11 % N) y TiN probablemente porque ambos materiales tienen un contenido en nitrógeno bastante inferior al estequiométrico. A esta conclusión se llega si se analizan los datos de Taylor en el TiN. La probeta con un contenido en elementos: 77,2 % Ti y 17,8 % N se aparta bastante del valor estequiométrico:

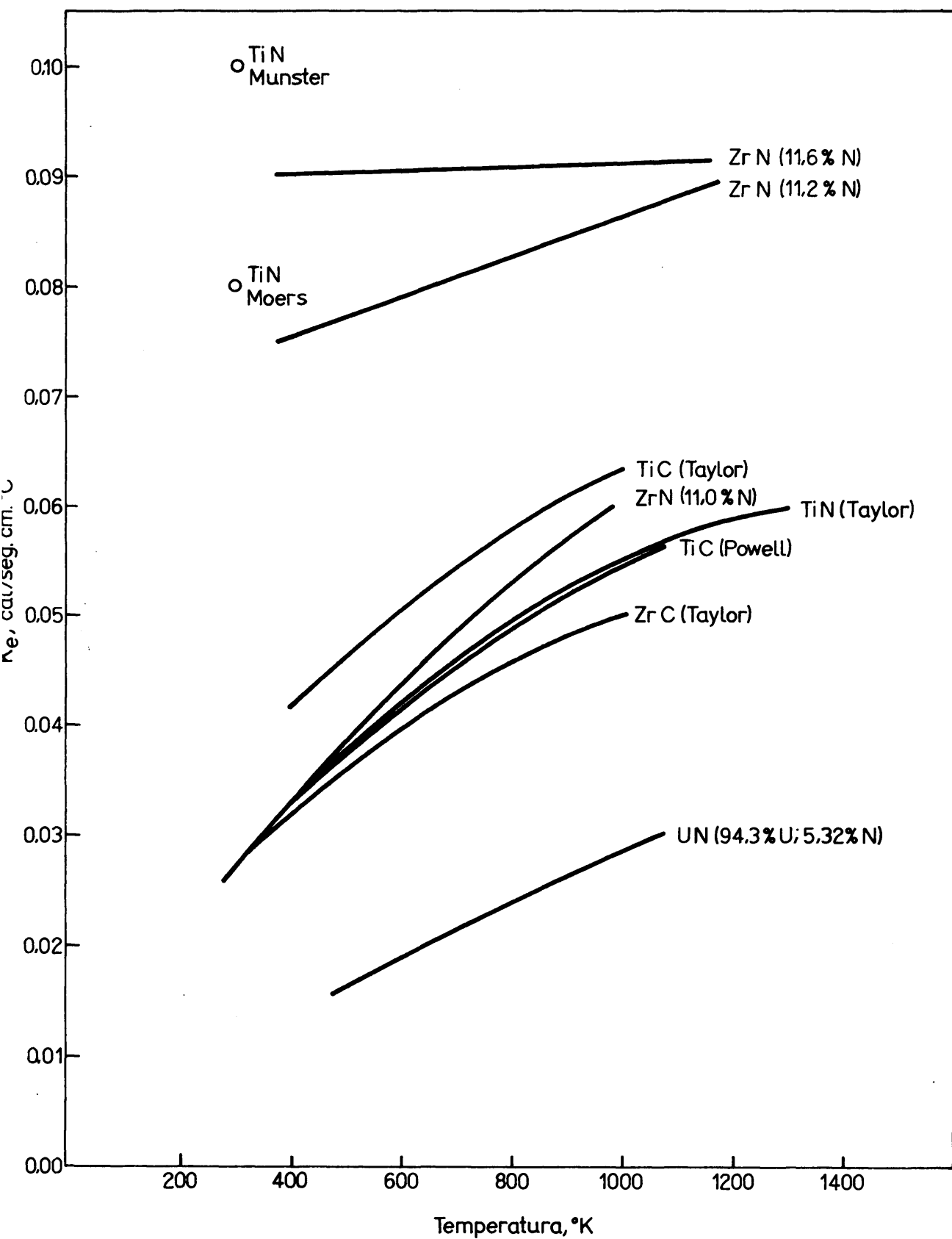


Fig. 30 Componente electrónica (K_e) del Zr C, Ti C, Ti N, UN y Zr N en función de la temperatura.

77,4 % Ti y 22,6 % N. Dicha diferencia hace que el valor de la resistividad eléctrica en el referido material sea considerablemente superior a los valores encontrados por otros autores:

Taylor	65,2	$\mu\Omega\text{cm}$	a	27 °C
Moers	21,7	$\mu\Omega\text{cm}$	a	temp. ambiente
Munster	16,5	$\mu\Omega\text{cm}$	a	20 °C
Clausing	11,5	$\mu\Omega\text{cm}$	a	0 °C

A la vista de los resultados reflejados en la Figura 30 puede señalarse que la contribución electrónica --
tiendo a ser constante a temperaturas elevadas en los ni --
truros y que esta tendencia se acentúa cuando las concen --
traciones de nitrógeno son próximas al valor estequiomé --
trico, según puede apreciarse en el caso del ZrN (11,6 %
N). El valor de k_e se ha calculado utilizando el valor
de la resistividad eléctrica obtenido a la temperatura am-
biente y extrapolando este valor a temperaturas elevadas
utilizando los valores obtenidos en el ZrN con otras con-
centraciones en nitrógeno. También se observa que la depen-
dencia de k_e con la temperatura en los nitruros tiene un
carácter lineal, mientras que en los carburos es una función
exponencial con un exponente menor que la unidad.

El valor bajo de la resistividad eléctrica de
los nitruros frente a los carburos acentúa el carácter me-
tálico de estos compuestos, siendo la contribución térmica
de las ondas de la red (phonons) más pequeña que en el ca-
so de los carburos.

Es muy difícil el análisis de la dependencia de k_L con la temperatura al no existir una fórmula explícita para el cálculo de dicha variable. El cálculo a partir de la ecuación (BL) dada más arriba, no ofrece gran garantía al ser muy elevado el valor de k_e frente a k_L . Por otra parte los valores de la conductividad no suelen estar determinados con gran precisión sobre todo a temperaturas elevadas por encima de los 1.000 °C.

En la Figura 31 se representa la dependencia de la referida contribución de las ondas de la red (phonons) con la temperatura, cálculo realizado a partir de la ecuación (BL). En ella puede observarse que la variación de k_L^{-1} en los carburos de titanio y circonio sigue una ley exponencial:

$$k_L^{-1} \propto T^{\alpha}$$

siendo $\alpha \approx 1/2$.

Según se ha señalado en el Apéndice B a temperaturas relativamente elevadas ($T > \theta/2$) dos mecanismos adquieren más importancia en la conducción térmica de sólidos: uno la dispersión por la concentración de impurezas en el metal y de otra parte la dispersión "phonon - phonon". La variación señalada por nosotros en estos carburos de elementos de transición ha sido encontrada en otros materiales por otros autores.

Sin embargo los nitruros de uranio, titanio y

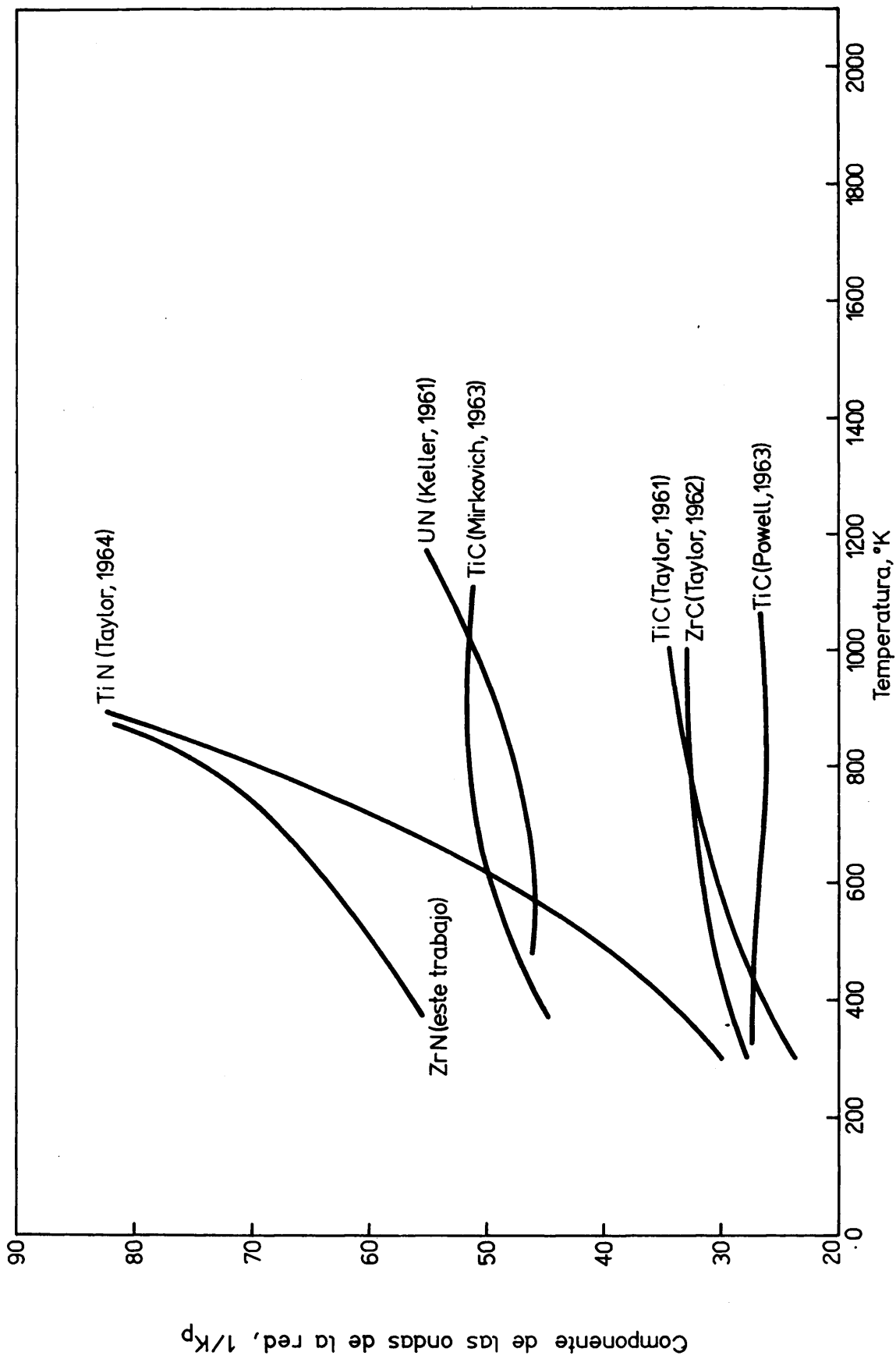


Fig. 31 Contribución de las ondas de la red (phonons) a la conductividad total en función de la temperatura.

circonio presentan una variación de k_L diferente a la de los carburos. El hecho de que el valor de esta variable sea muy pequeño comparado con k_e dificulta el estudio de su variación con la temperatura. Como ya se ha indicado, en los materiales policristalinos con un cierto contenido en impurezas existen todas las posibilidades de que haya dispersión de las ondas de la red (phonons) por imperfecciones y límites de grano, así como por la interacción de los propios "phonons" entre sí, debido a los procesos llamados UMKLAPP*. De ésta forma la resistividad térmica k_L^{-1} puede escribirse

$$1/k_L = A + B \cdot T$$

donde el término lineal es debido a los procesos UMKLAPP mientras que el término constante se debe a las dispersiones por las imperfecciones señaladas. En el límite de un cristal perfecto $A = B \cdot T$ y entonces

$$k_L \cong 1/B \cdot T \propto T^{-1}$$

Para un material altamente desordenado entonces $A \gg B \cdot T$.

$$k_L \cong 1/A \propto T^0$$

como sucede en el caso de materiales amorfos tal como el vidrio.

*Procesos "Umklapp" (Peierls⁵⁹ 1929), sin aquellos en donde se produce un cambio en el vector de onda de las ondas de la red "phonons" ($g \neq 0$).

La variación de k_L representada en la Figura 31 para el ZrN con la temperatura parece comportarse como una función lineal en el intervalo entre 300 °K y 700 °K con lo que se aproxima a la variación de k_L en un cristal perfecto. Una variación similar se ha encontrado en los hidruros de algunos elementos refractarios.

Capítulo XI



CONCLUSIONES

CAPITULO XI

11. Resumen general y conclusiones

Se ha realizado un estudio de las propiedades --
térmicas de los carburos de uranio y nitruros de elementos
de transición a temperaturas elevadas.

Para ello se han desarrollado nuevas técnicas -
precisas para la medida de las propiedades físicas de estos
materiales a temperaturas hasta 2000 °C habiéndose conse -
guido el hallazgo experimental de datos que permiten inter-
pretar por primera vez el comportamiento de los mismos en
un intervalo amplio de temperatura.

El resumen general del trabajo que se describe
en esta tesis se refleja en las siguientes conclusiones:

11.1 Carburos de Uranio

11.1.1 Monocarburo de uranio

a) Se ha desarrollado un método mas preciso para
la determinación de la dilatación térmica lineal en sólidos -
hasta un intervalo de 2000 °C a partir del método abso-

luto diseñado por Rasor y McClelland que consiste en:

- Calibración de los termopares frente a primarios del N.B.S.
- Calibración del pirómetro óptico en un banco de calibrado con una lámpara GENERAL ELECTRIC calibrada por el N.B.S.
- Eliminación del gradiente de temperatura en la probeta a ensayos por variación de las características eléctricas del horno.
- Calibración de los extensómetros ópticos frente a micrómetros patrones.
- Análisis de los resultados experimentales utilizando - cuatro puntos de referencia en cada medida y realizando seis lecturas con el extensómetro para cada punto, en intervalos periódicos de temperatura en régimen estacionario.

El resultado de éstas modificaciones ha permitido obtener una precisión de valores de la dilatación térmica dentro de un 2 % en un intervalo desde la temperatura ambiente hasta los 2000 °C.

b) Se ha observado el efecto del contenido en carbono sobre la dilatación térmica del monocarburo de ura

nio con contenido en carbono menor del 4,8 % en peso, permitiendo la precisión de las medidas detectar el efecto de ligeras diferencias en el contenido en carbono de las muestras. Todos los valores obtenidos pueden explicarse por la presencia del uranio libre entre los límites del UC y las transformaciones $\alpha - \beta$ y $\beta - \gamma$ de aquel.

c) Los coeficientes medios de dilatación térmica lineal del monocarburo de uranio con contenido en carbono menor del 4,8 % se dan en la Tabla XVII. Los únicos datos¹⁰ encontrados en la bibliografía corresponden a probetas con 4,4 % en peso de carbono. Nuestros resultados coinciden con éstos en esa composición ($11,8 \times 10^{-6}$ por grados centígrado, en el intervalo 20 °C a 1000 °C). Se apreció un rápido incremento en la expansión térmica por encima de los 850 °C, en el intervalo de composición menor que 4,8 % C, que motivó una deformación permanente importante (0,4 %). Este aumento ha sido también encontrado por otros autores¹³.

d) Los coeficientes medios de dilatación térmica lineal del monocarburo de uranio con contenido superior al 4,8 % peso de carbono se dan en la Tabla XIX para diferentes intervalos de temperatura. Los valores medios desde la temperatura ambiente a 1000 °C son $11,1 \times 10^{-6}$ por grado centígrado en las muestras con composiciones entre 4,8 y 5,05 peso de carbono. Dicho valor coincide con el obtenido por Secrest⁸ para UC con 5,0 % peso de carbono.

e) La variación de dilatación térmica lineal con

la temperatura de muestras con composición estequiométrica UC (4,8 % peso C) ó dentro del intervalo de composiciones señalado en el párrafo anterior puede definirse por la ecuación siguiente:

$$l = l_0 (0,9998 + 1,004 \times 10^{-5} t + 1,17 \times 10^{-9} t^2)$$

donde l_0 y l son longitudes a 20 ° y t °C respectivamente. Esta ecuación es válida entre 20 °C y 2000 °C, con un error menor del 2 % siendo la primera ecuación que se da en la bibliografía en donde se represente la dilatación térmica lineal para este compuesto en un intervalo de temperatura.

f) En la muestra con contenido en carburo del 5,24 % se observó micrográficamente la formación de U_2C_3 que explica los resultados obtenidos en las probetas de UC con contenido en carbono superior al 5,05 % peso.

11.1.2 Sesquicarburo de Uranio

a) Utilizando la técnica descrita en la Sección anterior se ha realizado por primera vez la determinación experimental de la dilatación térmica lineal de éste compuesto desde la temperatura ambiente hasta por encima de su temperatura de descomposición (1800 °C), habiéndose observado la influencia de la misma sobre dicha propiedad.

b) El coeficiente de dilatación medio se dá en la Tabla XXI en donde se puede observar que sube suavemente con la temperatura hasta cerca de los 1700 °C.

c) La dilatación térmica lineal puede definirse por la ecuación siguiente:

$$l = l_0 (0,99974 + 1,077 \times 10^{-5} t - 1,69 \times 10^{-9} t^2 + 1,55 \times 10^{-12} t^3)$$

donde l_0 y l son longitudes a 20 ° y t °C respectivamente. Esta ecuación es válida entre 20 °C y 1700 °C con un error menor del 2 %, siendo asimismo la primera ecuación que se da en la bibliografía en donde se represente la dilatación térmica lineal para este compuesto en un intervalo de temperatura.

d) La temperatura inicial de descomposición de la probeta de U_2C_3 en UC y UC_2 observada a partir de las medidas de dilatación es 1780 °C, siendo la temperatura media durante dicha transformación de 1795 °C \pm 5 °C.

e) La obtención del compuesto U_2C_3 y su descomposición por encima de los 1780 °C a UC y UC_2 queda reflejada en las fotomicrografías de las Figuras 3 y 13.

11.2 Carburos y nitruros de elementos de transición

11.2.1 Nitruro de Circonio

11.2.1.1 Conductividad térmica en régimen estacionario.

a) Se ha realizado la determinación experimental de la conductividad térmica en diversos materiales - por una técnica de medida absoluta (método estacionario de flujo térmico radial) en un intervalo de temperatura comprendido entre 500 y 3000 °C.

Para dar una mayor precisión al equipo de medida existente se ha realizado lo siguiente:

- Construcción y calibración de un calorímetro para la medida del flujo térmico radial en la probeta en función del caudal de agua empleado.
- Calibración de los termopares frente a patrones primarios del N.B.S.
- Calibración del pirómetro óptico en un banco óptico - frente a una lámpara General Electric calibrada por el N.B.S.

Una vez realizadas las referidas modificaciones y calibrados se obtuvo una exactitud con este equipo, utilizando una probeta de hierro ARMCO como patrón, dentro de un 4 % en los valores publicados en la bibliografía.

b) Se ha medido la conductividad térmica del ni

truro de circonio en un intervalo comprendido entre los 500 ° y los 1400 °C habiéndose observado por primera vez en este compuesto que la conductividad crece ligeramente con la temperatura, según se refleja en la Figura 20 - (página 115).

11.2.1.2 Conductividad térmica en régimen transitorio.

a) Se ha realizado la determinación experimental de la difusividad térmica de materiales por una técnica dinámica, utilizando un LASER como fuente generadora de calor, en un intervalo de temperatura comprendido entre la temperatura ambiente y los 700 °C.

Para dar una mayor precisión al equipo de medida existente se han introducido las siguientes variantes:

- Diseño y puesta a punto del sistema de detección de temperatura en la cara posterior de la probeta, a base de un termopar de cromel y alumel apoyado por un sistema de muelles sobre la probeta.
- Utilización de un detector de infrarojo sobre la cara posterior de la probeta con objeto de observar con precisión en la fotografía del osciloscopio el momento exacto en que se produce la incidencia del haz del LASER sobre la cara anterior de la probeta.
- La exactitud obtenida con este equipo utilizando una

probeta de hierro ARMCO como patrón se mantuvo dentro de un 4 % con los valores señalados en la bibliografía,

b) Se ha medido la difusividad térmica del nitruro de circonio en un intervalo comprendido entre la temperatura ambiente y 600 °C. A partir de este dato, y el valor de la densidad y el calor específico de este material se ha calculado la conductividad térmica del ZrN en el referido intervalo de temperatura, obteniéndose valores que se yuxtaponen con los obtenidos por el método descrito en la Sección anterior.

c) Se ha observado que el contenido en nitrógeno de este material influye en el valor absoluto de la conductividad, disminuyendo ésta conforme disminuye áquel.

11.2.1.3 Resistividad eléctrica

a) Se ha realizado por primera vez la determinación experimental de la resistividad eléctrica del nitruro de circonio en un intervalo de temperatura comprendido desde la temperatura ambiente hasta los 1000 °C. Los resultados experimentales obtenidos se dan en la Figura 27 (pág. 145). En ella puede comprobarse que el contenido en nitrógeno del ZrN influye en la magnitud de esta variable, disminuyendo ésta conforme se aproxima el referido contenido al valor estequiométrico del compuesto.

11.2.2 Conclusiones generales para los carburos y nitru - ros de elementos de transición.

a) Son erróneos los datos de la conductividad térmica publicados para los referidos compuestos por Vasilos y Kingery⁶, así como la interpretación dada por el primero en su tesis publicada en el M.I.T.⁷ (Figura 32).

b) La componente electrónica de la conductividad térmica en los referidos materiales tiende a valores constantes a altas temperaturas. Dicha variación tiene un carácter exponencial en los carburos (con exponente menor que la unidad) y un carácter lineal en los nitruros. La pendiente de la recta en estos últimos depende del contenido correspondiente en nitrógeno (Figura 30).

c) La componente de las ondas de la red varia con la temperatura según una ecuación:

$$k_L^{-1} \sim T^{\alpha}$$

donde el valor de α es aproximadamente 0,5 en los carburos de titanio y circonio. En el caso de los nitruros esta dependencia tiene un carácter lineal, particularmente en el caso del ZrN entre 300 y 700 °C

11.3 Investigaciones susceptibles de desarrollo en consonancia con esta tesis.

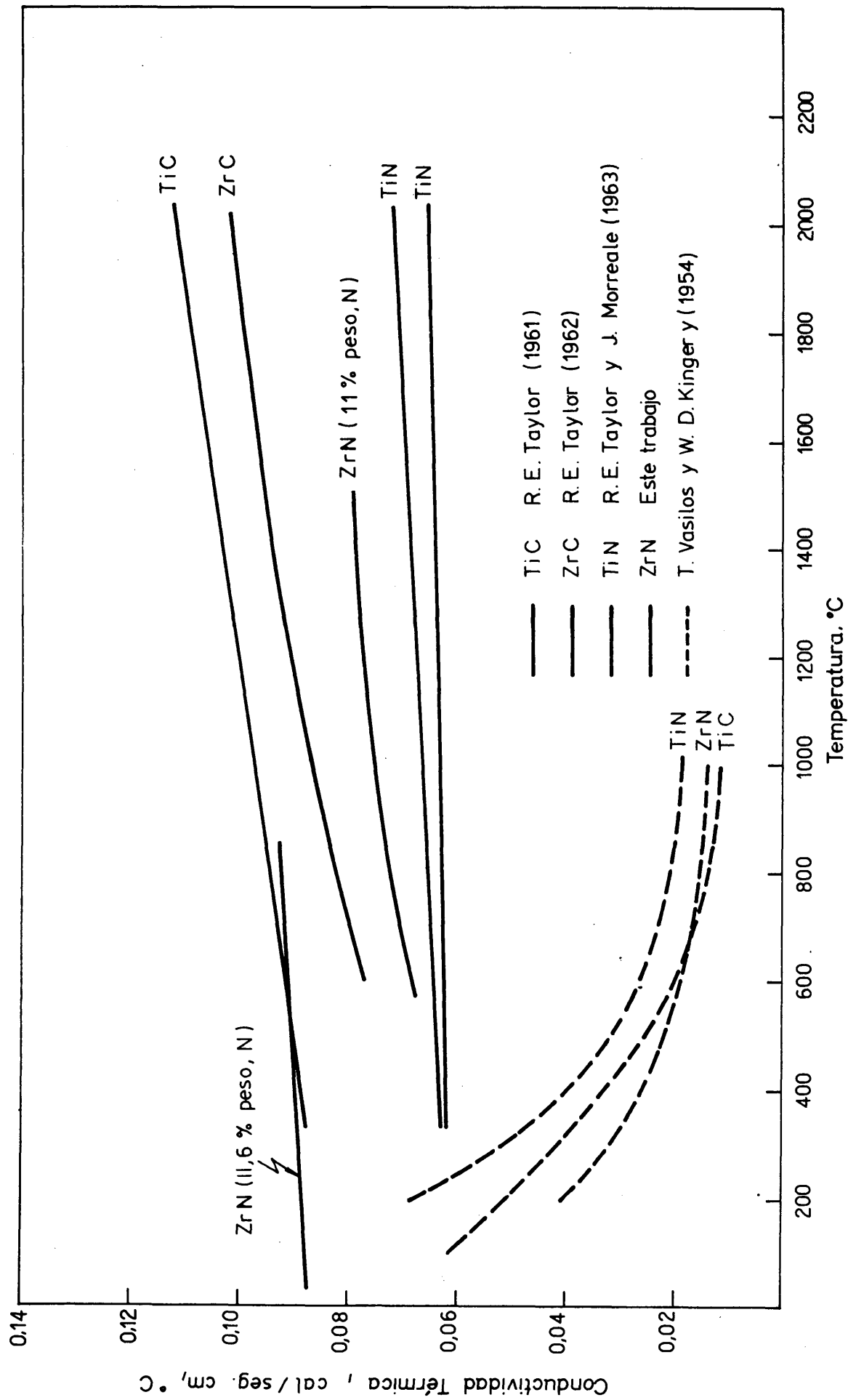


Fig. 32 Conductividad Térmica de TiN, TiC, ZrC y ZrN

11.3.1 Carburos de uranio

Considerando la utilización del monocarburo de uranio como elemento combustible en los reactores nucleares, una de las investigaciones a realizar, a la vista de los resultados experimentales obtenidos en esta investigación, es el estudio del ciclado térmico de probetas de UC con diversos contenidos en carbono.

La dilatación permanente observada en las probetas con concentraciones inferiores a la estequiométrica habrá que tenerla en cuenta a la hora de definir las especificaciones que deben cumplir los referidos elementos combustibles. En este estudio habrá que considerar entre otras variables, además del contenido en carbono, la velocidad de calefacción, la temperatura máxima de ciclado térmico, número de ciclos, etc.

Un estudio similar al realizado en la investigación presente, debe realizarse con otras propiedades físicas del UC, particularmente aquellas que son de interés bajo el punto de vista de su aplicación a los reactores nucleares: módulos elásticos, difusividad térmica, etc.

La dificultad de preparación de probetas de UC_2 y U_2C_3 justifica la poca experimentación realizada hasta ahora en ambos materiales. Sin embargo debe realizarse un esfuerzo para completar el estudio de las propiedades termofísicas de estos compuestos, ya que dicho estudio ampliará el conocimiento que se tiene sobre los carburos de ura-

nio y sus futuras aplicaciones en la tecnología nuclear.

11.3.2 Carburos y nitruros de elementos de transición

El desarrollo tecnológico de estos materiales con puntos de fusión elevados y sus aplicaciones en el campo de la astronáutica hace que se realice actualmente una gran cantidad de investigación sobre sus propiedades, particularmente en los países de tecnología más avanzada.

La dificultad de preparar materiales puros con composiciones estequiométricas ha dado lugar a dispersiones importantes en los resultados de las propiedades físicas de estos compuestos. Por otra parte la limitación de los métodos de medida y su inexactitud a temperaturas elevadas causan que se llegue a resultados erróneos no ya de los valores experimentales, sino incluso de interpretaciones de los fenómenos físicos.

Por ello se precisa en primer lugar de una mayor colaboración entre los centros de investigación, preferible a escala internacional, para contrastar los métodos experimentales de medida de las propiedades físicas de material a temperaturas elevadas. Ya se han dado pasos en este sentido con ciertos patrones, como el hierro ARMCO, para la medida de la conductividad térmica hasta 1000 °C, difusividad térmica, etc., pero es necesario particularmente en España, una mayor sistematización de medidas y patrones entre los diversos centros interesados en esta dirección

de trabajo. En el caso específico de los nitruros y carburos de elementos de transición quedan por determinar aún con precisión la magnitud de un gran número de propiedades físicas.

Por otra parte, aunque están propuestos una serie de mecanismos que gobiernan los fenómenos de transporte en estos materiales, no existen aún ecuaciones explícitas que permitan predecir la cuantía de cada uno de ellos. Por ejemplo la componente de las ondas de la red en los fenómenos de conducción térmica en estos materiales, se considera siempre de forma cualitativa, no habiéndose definido aún la magnitud de los diversos contribuyentes que la condicionan. En este sentido cabe señalar el avance espectacular de la tecnología de las altas temperaturas - frente al lento desarrollo de algunos de los principios físicos que las gobiernan.

Reunido el Tribunal que suscribe en el día de la fecha, acordó calificar la presente Tesis Doctoral con la calificación de Sobresaliente cum laude

Madrid. 30 de Mayo de 1967

[Signature]
[Signature]

[Signature]
[Signature]

[Signature]
[Signature]

Apéndice A

TEORIA DEL
METODO DINAMICO
PARA LA MEDIDA
DE LA
DIFUSIVIDAD
TERMICA

Apéndice A

Teoría del método dinámico para la medida de la difusividad térmica y cálculo de la conductividad térmica.

La distribución de temperaturas en el interior de un sólido termicamente aislado, de espesor uniforme L , para un intervalo de tiempo t y cuya temperatura inicial es $T(x, 0)$ viene dada según Carslaw y Jaeger⁵⁹ por la fórmula siguiente:

$$T(x, t) = \frac{1}{L} \int_0^L T(x, 0) dx + \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 \alpha t}{L^2}\right) \cos \frac{n \pi x}{L} \int_0^L T(x, 0) \cos \frac{n \pi x}{L} dx \quad (A 1)$$

donde α es la difusividad térmica en $\text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$

Si un impulso de energía radiante Q , cal cm^{-2} , es absorbido instantánea y uniformemente en la pequeña profundidad g en la cara frontal de una probeta ($x = 0$) de un sólido de espesor uniforme L , aislado térmicamente, la distribución de la temperatura en ese instante viene dada por:

$$T(x, 0) = \frac{Q}{D.c.g} \quad \text{para } 0 < x < g$$

$$T(x, 0) = 0 \quad \text{para } g < x < L$$

Con estas condiciones iniciales la ecuación (A 1) puede escribirse

$$T(x, t) = \frac{Q}{D \cdot c \cdot L} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos \frac{n \pi x}{L} \cdot \frac{\sin n \pi g / L}{n \pi g / L} \cdot \exp \left(- \frac{n^2 \pi^2}{L^2} \alpha t \right) \right] \quad (A 2)$$

donde D es la densidad en gcm^{-3} y c es la capacidad térmica en $\text{cal/g}^\circ\text{C}$.

Dado que en cuerpos opacos g tiene un valor pequeño puede suponerse que

$$\sin \frac{n \pi g}{L} \approx \frac{n \pi g}{L}$$

En la superficie posterior de la probeta donde $x = L$ la variación de la temperatura puede expresarse por:

$$T(L, t) = \frac{Q}{D \cdot c \cdot L} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \cdot \exp \left(- \frac{n^2 \pi^2}{L^2} \alpha t \right) \right] \quad (A 3)$$

Si se definen dos parámetros adimensionales V y ω por las ecuaciones:

$$V(L, t) = T(L, t)/T_m \quad (A 4)$$

$$\omega = \pi^2 \alpha \cdot t/L^2 \quad (A 5)$$

donde T_m representa la temperatura máxima alcanzada en la superficie posterior de la probeta, se puede obtener de (A 3), (A 4) y (A 5) la ecuación siguiente:

$$V = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \cdot \exp(-n^2 \omega) \quad (A 6)$$

Esta ecuación está representada graficamente en la Figura A 1.

Una forma simple de calcular la difusividad térmica a partir de dicha ecuación es el considerar el momento en que $V = 0,50$ entonces el valor de $\omega = 1,38$ deducido de dicha curva, y el valor de la difusividad:

$$\alpha = \frac{1,38 \cdot L^2}{\pi^2 t_{1/2}} \quad (A 7)$$

donde $t_{1/2}$ es el tiempo necesario para que la superficie posterior de la probeta alcance la mitad del incremento máximo de temperatura.

No es necesario conocer la cantidad de energía absorbida en la superficie frontal de la probeta para deter-

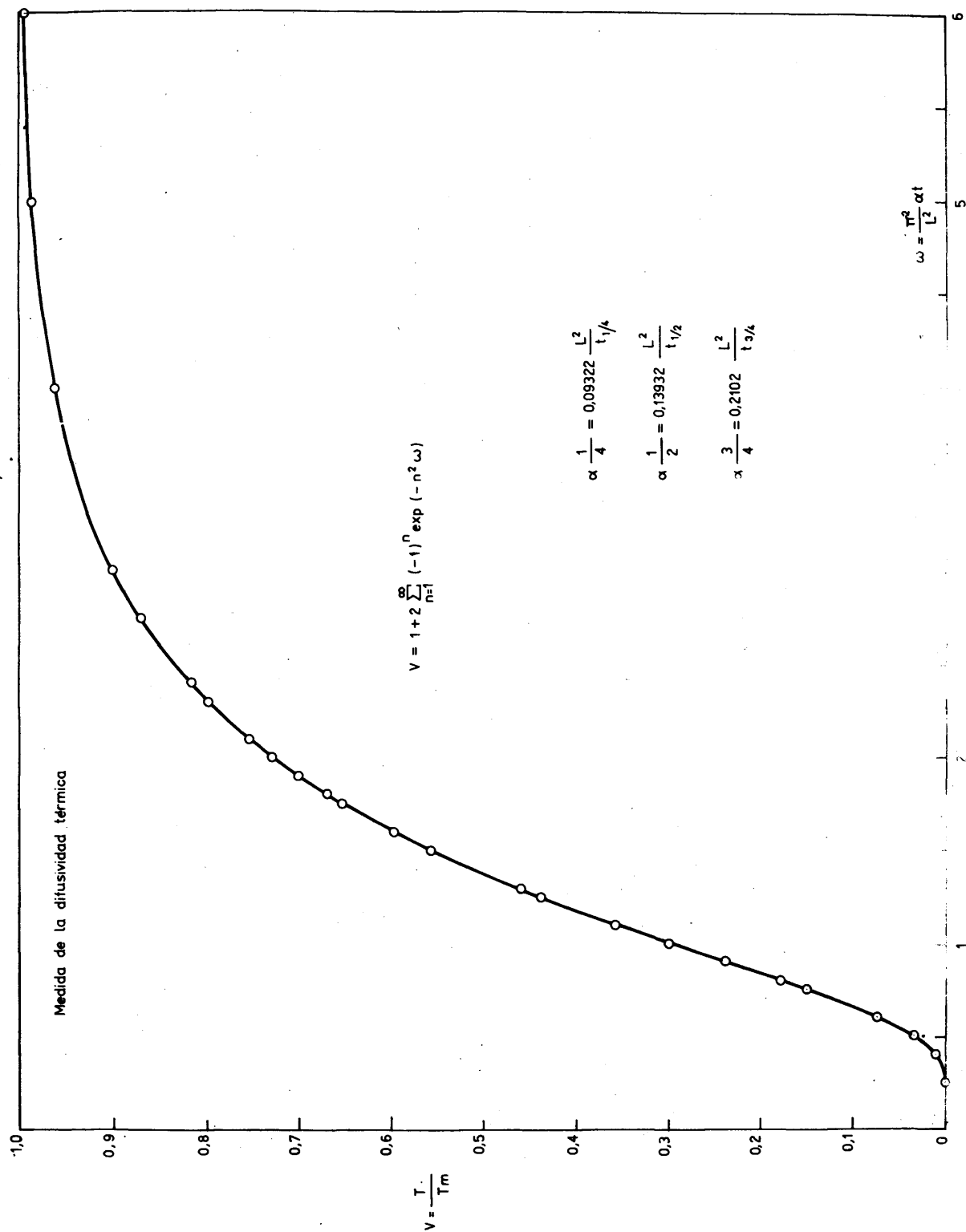
minar la difusividad térmica ya que

$$D.c = Q/L.Tm \quad (A 8)$$

$$k = \alpha .D.c \quad (A 9)$$

Este tratamiento matemático no tiene en cuenta la variación de la difusividad térmica con la temperatura, sin embargo esto sucede en todas las medidas de difusividad térmica y el problema se minimiza por el hecho de que el intervalo de temperaturas en una medida se mantiene tan pequeño como sea posible. Como temperatura efectiva en estas medidas se consideró la temperatura media entre aquella antes de realizar la acción del LASER y la temperatura después de enviar el impulso térmico.

FIG A 1 REPRESENTACION ADMENSIONAL DE LA VARIACION DE TEMPERATURA, EN LA CARA POSTERIOR DE LA PROBETA



Apéndice B

ESTADO ACTUAL
DE LA TEORIA
SOBRE LA
CONDUCTIVIDAD
TERMICA EN
METALES Y
ALEACIONES

Apéndice B

Estado actual de la teoría sobre la conductividad térmica en metales y aleaciones

La conductividad térmica en metales y aleaciones viene determinada en forma general por dos componentes de carácter aditivo:

$$k = k_e + k_L \quad (B\ 1)$$

donde k es la conductividad térmica total y k_e y k_L son las dos componentes electrónica y de la red respectivamente. En la primera componente, la energía se transmite por los electrones mientras que en la segunda se transmite por las ondas de la red ó "phonons". Ambas componentes se expresan normalmente como resistividades y según la regla de Matthiesen, el valor de la primera viene dado por:

$$W_e = 1/k_e = W_i + W_o \quad (B\ 2)$$

donde W_e es la resistividad térmica electrónica, W_i es la resistividad térmica ideal y W_o es la resistividad térmica residual debida a las imperfecciones estáticas

(impurezas).

Al considerar la teoría de la conducción térmica por los electrones de conducción es necesario tener en cuenta los diversos procesos que se oponen a esta conducción. Así las imperfecciones estáticas producen dispersiones de los electrones de conducción. Estas dispersiones se consideran elásticas, esto es el valor de (k) tiempo medio entre colisiones, es el mismo para la conducción térmica y eléctrica. Las dos resistividades residuales están relacionadas por la ley de Wiedemann-Franz:

$$\rho_o = L \cdot W_o \cdot T \quad (B\ 3)$$

donde ρ_o es la resistividad eléctrica residual, L es la constante de Lorenz y T la temperatura. El valor de la constante de Lorenz para metales viene expresado por la ecuación siguiente:

$$L_o = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{K}{e} \right)^2 = 0,584 \times 10^{-8} \text{ cal } \Omega / \text{seg } (^{\circ}\text{C})^2 \quad (B\ 4)$$

donde K es la constante de Boltzmann y e la carga electrónica.

A bajas temperaturas se producen desviaciones de la ley de Wiedemann-Franz y el valor de la contribución electrónica puede expresarse por la ecuación típica:

$$W_e = \frac{A}{T} + B T^2 \quad (B 5)$$

donde A y B son dos constantes y T es la temperatura. La conductividad en los compuestos metálicos alcanza un máximo y luego disminuye rápidamente a bajas temperaturas.

A temperaturas elevadas ($T > \Theta$, temperatura de Debye), la dispersión de los electrones la realizan también las ondas de la red ó "phonons". Puesto que esta dispersión es también un proceso elástico, puede escribirse al igual que en (B 3):

$$W_i \rightarrow \rho_i / L \cdot T \quad (B 6)$$

ya que la ley de Wiedemann-Franz tiende a cumplirse a temperaturas elevadas. Puesto que ρ_i es proporcional a la temperatura, el valor de la conductividad térmica electrónica es constante a dichas temperaturas.

A partir de las ecuaciones (B 2), (B 3) y (B 4), es fácil conocer el valor de la contribución electrónica a la resistividad térmica total para altas temperaturas. Mucho más difícil es, sin embargo, el cálculo de una forma explícita de la contribución de las ondas de la red (componente k_L en B 1) a la conductividad total. Klemens⁶⁰ señala que el valor de este componente en dicha ecuación puede obtenerse por sustracción, si el valor de la otra componente k_e no es demasiado elevado comparado con aquella. Sin embargo, en la mayoría de los metales en donde la transmisión se realiza por los electrones de conducción

el valor de k_e es alto y solo este valor disminuye algo en los semimetales.

Una breve revisión de carácter cualitativo de los procesos que deben tenerse en cuenta en la conducción de calor por las ondas de la red (phonons) nos indica que los principios que definen esta transmisión son similares a los de los compuestos no conductores. De esta forma

$$k_L^{-1} = (W_L)_{\text{metales}} = (\sum W_L)_{\text{no metales}} + W_E \quad (B\ 7)$$

donde W_E es la dispersión de las ondas de la red por los electrones de conducción. El término W_L está compuesto, después de Zimann⁶¹, por los siguientes términos:

$$(\sum W_L)_{\text{no metales}} = W_U + W_i + W_B$$

donde W_U es la dispersión "phonon-phonon" por procesos U, W_i es la dispersión debida a las imperfecciones y W_B la dispersión por los límites de grano.

Como ya se ha indicado es muy difícil un cálculo explícito de k_L . Se ha demostrado, por una parte que k_L sería aproximadamente igual a k_E a altas temperaturas si ambas conductividades estuvieran limitadas por la dispersión electron-phonon. A temperaturas normales, W_E es mucho menor que la resistencia térmica debida a la dispersión phonon-phonon por procesos U. W_U aumenta proporcionalmente con la temperatura T, mientras que W_E

permanece constante. En general hay que esperar en los metales a temperatura ambiente, que la conducción de las ondas de la red se reduzca por la interacción "phonon-phonon" a una pequeña fracción de la conductividad térmica total.

En la Figura B 1 se representan los diversos mecanismos que reducen la conductividad paramétrica de un metal en un intervalo de temperatura.

A temperaturas relativamente elevadas ($T > \frac{\theta}{2}$) dos mecanismos adquieren más importancia, la dispersión por la concentración de impurezas en el metal y la dispersión "phonon-phonon". Si las imperfecciones puntuales son suficientemente numerosas $k \propto \frac{1}{T}$ en un intervalo amplio de temperatura y la variación exponencial debida a los procesos U no se observa.

Apéndice C

DATOS
EXPERIMENTALES
DE LA RESISTIVIDAD
ELECTRICA DEL
NITRURO DE
CIRCONIO

Apéndice C

Datos experimentales de la resistividad eléctrica
del nitruro de circonio (11,0 % y 11,6 % peso
de nitrógeno)

Experiencia 2

TABLA C2 RESISTIVIDAD ELÉCTRICA del NITRÓGENO DE CIRCONIO

Probeta 1 ($L/L_0 = 0,024588$ cm)

Nº medida	Tempº probeta mV.	Corr. ºC	Tempº ºC	Caída de potencial p. patrón mV	Caída de potencial probeta mV	Resistencia $\mu\Omega$	Resistividad $\mu\Omega$ cm.	Nº medida	Tempº probeta mV.	Corr. ºC	Tempº ºC	Caída de potencial p. patrón mV	Caída de potencial probeta mV	Resistencia $\mu\Omega$	Resistividad $\mu\Omega$ cm.
1	.1339 .1388 .1336 .1385	-1,5	23,7 23,7 23,1 23,7	110,531 110,530 110,532 110,532	.2638 .2660 .2748 .2756			9	5,0776 5,0997 5,176 5,096	-1,6	594,8 587,1 594,7 587,1	110,— 105,982 110,107 110,107	.3646 .3642 .3912 .3519		
			23,6	110,532 110,531	.2693 .2700	2436,4 2950,	60,88 61,22				590,9	110,052 110,044	.3779 .3781	3433,8 3635,9	85,80 85,86
2	.5806 .5345 .5806 .5420	-1,0	85,7 83,4 89,7 84,4	110,157 110,161 110,191 110,214	.2766 .2768 .2892 .2881			10	5,6631 5,6062 5,6614 5,6035	-1,2	642,6 637, 642,4 636,8	107,510 107,508 107,702 107,750	.3670 .3668 .3917 .3911		
			86,80	110,174 110,188	.2829 .2825	2567,8 2563,6	64,16 64,06				639,7	107,606 107,629	.3794 .3790	3025,8 3521,4	88,10 87,99
3	1,0710 1,0360 1,0730 1,0361	-2,2	153,5 149,2 153,0 151,6	110,261 110,280 110,319 110,320	.2904 .2892 .3042 .3037			11	6,6705 6,5960 6,6804 6,6044	+1,3	739,1 732,1 740, 732,9	109,946 109,946 110,118 110,131	.3948 .3947 .4110 .4111		
			152	110,250 110,300	.2973 .2965	2695,1 2636,1	57,38 57,17				735,0	110,032 110,039	.4029 .4029	3661,7 3661,4	91,90 91,49
4	1,6205 1,6670 1,6381 1,6665	-2,1	225,2 224,7 221,3 226,3	110,148 110,055 110,091 110,092	.2890 .2880 .3322 .3320			12	7,4556 7,3641 7,4594 7,3686	+1,5	812,1 803,7 812,5 804,2	110,134 110,130 110,290 110,303	.4092 .4088 .4231 .4230		
			224,5	110,070 110,074	.3306 .3304	2621,0 2615,1	70,51 70,46				808,1	110,212 110,217	.4162 .4159	3776,4 3773,5	94,36 94,29
5	2,365 2,41, 2,3776 2,4165	-2,1	303,7 308,3 304,7 308,8	109,604 109,112 108,932 109,407	.3014 .3004 .3467 .3471			13	8,2671 8,1610 8,2624 8,1543	+1,4	805,6 876,2 865,2 875,5	110,184 110,185 110,392 110,392	.4226 .4219 .4336 .4335		
			306,4	108,768 109,260	.3241 .3230	2679,1 2662,6	74,46 74,05				820,6	110,288 110,269	.4281 .4279	3851,7 3879,6	97,0 96,95
6	3,0770 3,0104 3,0346 3,0054	-1,8	379,9 372,8 375,5 372,3	110,118 110,136 110,190 110,196	.3303 .3303 .3484 .3484			14	9,0552 8,9330 9,0562 8,9345	0	955,1 944,4 955,1 944,4	110,284 110,263 110,503 110,504	.4230 .4225 .4539 .4545		
			375,1	110,154 110,167	.3394 .3394	3081,1 3080,0	76,99 76,98				949,7	110,394 110,394	.4385 .4385	3972,1 3972,1	99,25 99,25
7	3,7556 3,6798 3,7482 3,6724	-1,5	450,9 443,1 450,2 442,3	109,077 109,100 109,341 109,327	.3418 .3428 .3572 .3572			15	.1282 .1340 .1295 .1335	-1,6	21,9 22,9 23,1 22,7	110,503 110,497 110,494 110,494	.2650 .2640 .2781 .2776		
			446,6	109,209 109,214	.3495 .3500	3200,3 3204,7	79,97 80,08				22,7	110,499 110,496	.2716 .2709	2158 2452	61,42 61,27
8	4,4564 4,3796 4,4506 4,3883	-1,1	522,7 515,0 512,1 515,8	109,520 109,306 109,332 109,310	.3526 .3520 .3744 .3742										
			516,4	110,426 110,309	.3535 .3531	3291,8 3251,7	82,26 82,29								

TABLA C2 (cont) RESISTIVIDAD ELECTROICA DEL NITRURO DE CIRCONIO

probeta 2

probeta 2 (A/L = 0,024895 cm)

Nº medida	Tempº probeta mv	Corr. eC	Tempº eC	Caída de potencial p. patron mv	Caída de potencial probeta mv	Resistencia $\mu\Omega$	Resistividad $\mu\Omega$ cm	Nº medida	Tempº probeta mv	Corr. eC	Tempº eC	Caída de potencial p. patron mv	Caída de potencial probeta mv	Resistencia $\mu\Omega$	Resistividad $\mu\Omega$ cm
1	.1336 .1385 .1334 .1382	-1,6	23,1 23,7 22,9 23,5 23,3	110,272 110,263 110,222 110,226 110,247 110,245	.1106 .1104 .1052 .1053 .1079 .1078	978,7 977,8	24,36 24,34	9	5.1742 5.0881 5.1776 5.0387	-1,6	564,5 580,1 584,8 587,2 590,7	109,652 109,642 109,535 109,532 109,594 109,597	.1706 .1705 .1537 .1540 .1642 .1643	3392,5 3391,5	59,56 59,55
2	.5806 .5430 .5826 .5531	-1,6	89,7 84,4 90 85,8 87,43	110,120 110,103 110,101 110,098 110,110 110,100	.1276 .1286 .1274 .1277 .1275 .1281	1157,9 1163,5	28,83 28,97	10	5.0674 5.5035 5.6562 5.5004	-1,2	642,4 636,8 641,9 636,5 639,4	109,454 109,442 109,531 109,527 109,493 109,485	.1736 .1736 .1502 .1502 .2763 .2770	2528,9 2530,0	62,96 62,98
3	1.0730 1.0561 1.0764 1.0730	-2,2	153,8 151,6 154,2 153,5 153,3	110,455 110,449 110,455 110,446 110,455 110,447	.1457 .1457 .1506 .1500 .1482 .1479	1341,7 1339,1	33,40 33,26	11	6.6004 6.6044 6.6798 6.6028	4,3	740 732,9 740 732,8 735,4	109,552 109,568 109,571 109,576 109,562 109,552	.3054 .3056 .2954 .2947 .3004 .3002	2741,8 2739,5	68,26 68,20
4	1.6381 1.6861 1.6432 1.7050	-2,3	221,3 226,8 221,9 229,1 224,8	110,482 110,480 110,542 110,519 110,512 110,500	.1602 .1606 .1754 .1744 .1678 .1675	1518,3 1519,3	37,80 37,74	12	7.4594 7.3686 7.4554 7.3637	4,5	804,2 804,2 812,1 803,7 805,1	110,052 110,038 110,140 110,123 110,096 110,081	.2272 .2274 .3096 .3102 .3185 .3182	2095,7 2096,0	72,09 72,10
5	2.3776 2.4165 2.3830 2.4186	-2,1	304,7 308,3 305,2 309,0 306,9	110,410 110,402 110,445 110,442 110,428 110,422	.1654 .1657 .1054 .1063 .1904 .1910	1724,2 1725,7	42,92 43,06	13	8.2624 8.1543 8.2754 8.1720	4,4	825,2 875,5 886,4 876,2 880,8	110,213 110,213 110,414 110,408 110,314 110,311	.3472 .3476 .3241 .3244 .3357 .3360	3043, 3045,9	75,76 75,83
6	3.0746 3.0054 3.0375 3.0028	-1,8	375,5 372,3 375,3 372,1 373,8	110,276 110,280 110,334 110,346 110,305 110,313	.2100 .2106 .2060 .2066 .2080 .2086	1885,7 1891,	46,94 47,08	14	9.0562 8.9345 9.0546 8.9330	0	955,1 944,4 955,1 944,3 949,7	110,280 110,286 110,508 110,508 110,397 110,397	.3651 .3652 .3378 .3376 .3515 .3514	3184 3183	79,27 79,24
7	3.7482 3.6724 3.7496 3.6738	-1,5	450,2 442,3 450,4 442,5 446,4	110,016 110,070 110,200 110,124 110,101 110,097	.2326 .2372 .2196 .2204 .2261 .2263	2053,6 2055,5	51,12 51,17	15	.1235 .1335 .1360 .1372	-1,6	22,1 22,9 23,2 23,4 22,9	110,400 110,390 110,384 110,380 110,392 110,365	.1066 .1072 .1049 .1026 .1058 .1049	958,4 950,3	23,86 23,66
8	4.0506 4.3883 4.452 4.296	-1,1	512,1 515,3 522,3 516,6 516,7	110,128 110,130 110,219 110,221 110,174 110,176	.2496 .2495 .2410 .2410 .2453 .2453	2226,5 2226,4	55,43 55,43								

TABLA C2 (cont) RESISTIVIDAD ELÉCTRICA DEL NITRURO DE CINCORIO

Probeta 3 ($A/L = 0,027869 \text{ cm}$)

Nº medida	Tempº probeta °C	Corr. °C	Tempº °C	Caída de potencial p. patrón mV	Caída de potencial probeta mV	Resistencia $\mu\Omega$	Resistividad $\mu\Omega \text{ cm.}$	Nº medida	Tempº probeta °C	Corr. °C	Tempº °C	Caída de potencial p. patrón mV	Caída de potencial probeta mV	Resistencia $\mu\Omega$	Resistividad $\mu\Omega \text{ cm.}$
1	.1319 .1374 .1310 .1373	-0,6	22,5 23,4 22,5 23,4	110,284 110,273 110,285 110,286	.2520 .2516 .2603 .2604			4	1.5806 1.7032 1.5950 1.7210	-2,3	214,7 220,8 216,3 230,9	109,479 109,750 109,736 109,888	.2752 .2761 .3086 .3090		
			<u>23,0</u>	<u>110,285</u> 110,284	<u>.2561</u> .2560	2322,2 2321,3	64,72 64,69				<u>222,7</u>	<u>109,608</u> 109,819	<u>.2919</u> .2926	2663,1 2664,4	74,22 74,25
2	.5512 .5652 .5539 .5713	-1,6	89,5 87,5 86,0 88,4	110,052 110,052 110,070 110,070	.2628 .2635 .2729 .2725			5	.1297 .1344 .1296 .1344	-0,6	22,1 22,9 22,1 22,9	110,597 110,597 110,600 110,600	.2621 .2614 .2528 .2524		
			<u>86,9</u>	<u>110,061</u> 110,061	<u>.2679</u> .2681	2434,1 2435,9	67,84 67,89				<u>22,5</u>	<u>110,598</u> 110,598	<u>.2575</u> .2569	2328,3 2322,8	64,89 64,73
3	1.0252 1.0820 1.0316 1.0963	-2,2	147,8 154,9 148,4 155,7	109,614 109,660 109,698 109,706	.2666 .2658 .2903 .2910										
			<u>151,7</u>	<u>109,655</u> 109,683	<u>.2734,7</u> .2754	2520,5 2520,2	70,77 70,74								

TABLA C2 (cont) RESISTIVIDAD ELÉCTRICA DEL NITRURO DE CINCORIO

Probeta 4 ($A/L = 0,02785 \text{ cm}$)

Nº medida	Tempº probeta °C	Corr. °C	Tempº °C	Caída de potencial p. patrón mV	Caída de potencial probeta mV	Resistencia $\mu\Omega$	Resistividad $\mu\Omega \text{ cm.}$	Nº medida	Tempº probeta °C	Corr. °C	Tempº °C	Caída de potencial p. patrón mV	Caída de potencial probeta mV	Resistencia $\mu\Omega$	Resistividad $\mu\Omega \text{ cm.}$
1	.1318 .1373 .1316 .1371	-0,6	22,5 23,4 22,5 23,4	110,868 110,866 110,866 110,864	.2789 .2785 .2526 .2518			8	4.337 4.4318 4.3672 4.4322	-1,1	512,7 520,3 513,7 500,2	110,476 110,459 110,542 110,542	.3607 .3610 .3316 .3320		
			<u>23,0</u>	<u>110,867</u> 110,865	<u>.2658</u> .2652	2397,5 2392,1	66,77 66,62				<u>514</u>	<u>110,509</u> 110,501	<u>.3462</u> .3465	3132,8 3135,7	87,25 87,33
2	.5539 .5713 .5539 .5735	-1,6	86,0 82,4 86,0 89,1	110,825 110,824 110,816 110,815	.2902 .2918 .2618 .2614			9	5.0689 5.1180 5.0666 5.1270	-0,6	584,2 589 583,9 589,9	110,436 110,436 110,541 110,540	.3816 .3806 .3336 .3346		
			<u>87,38</u>	<u>110,820</u> 110,820	<u>.2760</u> .2766	2490,5 2495,9	69,36 69,51				<u>586,8</u>	<u>110,489</u> 110,488	<u>.3576</u> .3576	3236,5 3236,6	90,14 90,14
3	1.0316 1.0963 1.038 1.1086	-2,2	148,5 156,7 149,4 157,9	110,798 110,796 110,780 110,780	.3082 .3082 .2683 .2686			10	5.5414 5.6396 5.5466 5.6451	-0,2	630,7 640,2 631,3 640,8	110,445 110,440 110,328 110,328	.3504 .3492 .3826 .3808		
			<u>153,1</u>	<u>110,789</u> 110,788	<u>.2883</u> .2884	2602,2 2603,2	72,47 72,50				<u>635,8</u>	<u>110,387</u> 110,384	<u>.3665</u> .3690	3320,1 3306,6	92,46 92,09
4	1.5950 1.7210 1.600 1.726	-2,3	216,3 230,8 216,9 231,4	110,736 110,738 110,714 110,715	.3216 .3222 .2808 .2796			11	6.5320 6.6492 6.5378 6.6362	4,3	728 737,1 726,7 735,9	110,314 110,315 110,454 110,456	.3984 .3983 .3608 .3990		
			<u>223,9</u>	<u>110,725</u> 110,727	<u>.3012</u> .3009	2720,3 2717,4	75,76 75,68				<u>737,9</u>	<u>110,384</u> 110,386	<u>.3796</u> .3787	3438,9 3430,7	95,77 95,94
5	2.3126 2.4264 2.3204 2.4334	-2,1	297,5 310,1 298,3 310,7	110,590 110,530 110,559 110,556	.2984 .2987 .3282 .3298			12	7.3174 7.4130 7.3180 7.4158	4,5	799,5 808,3 799,5 808,5	109,627 109,627 109,506 109,507	.4138 .4136 .3609 .3608		
			<u>304,2</u>	<u>110,555</u> 110,543	<u>.3133</u> .3143	3333,9 2843,2	78,92 79,18				<u>804</u>	<u>109,567</u> 109,567	<u>.3874</u> .3872	3535,7 3533,9	98,47 98,42
6	2.9566 3.0226 2.9516 3.0155	-1,8	367,2 374,0 366,6 373,4	110,558 110,531 110,579 110,575	.3240 .3240 .3246 .3243			13	.1296 .1344 .1302 .1343	-0,6	28,1 22,9 22,4 22,9	110,612 110,612 110,608 110,608	.2490 .2509 .2776 .2777		
			<u>370,3</u>	<u>110,569</u> 110,553	<u>.3243</u> .3241	2933 2931,6	81,68 81,65				<u>22,6</u>	<u>110,610</u> 110,610	<u>.2633</u> .2643	2380,4 2389,5	66,89 66,95
7	3.6641 3.7062 3.6680 3.7100	-1,5	441,5 445,8 441,9 446,2	110,521 110,510 110,582 110,581	.3448 .3440 .3256 .3254										
			<u>443,9</u>	<u>110,555</u> 110,546	<u>.3352</u> .3352	303,2 3032,2	84,44 84,45								

TABLA C.3

RESISTIVIDAD ELECTRICA DEL NITRURO DE CIRCONIO

Experiencia 3
 Probeta 5 ($A/L = 0,167 \text{ cm}$)
 $A = 0,05289 \text{ cm}^2$
 $L = 0,3167 \text{ cm}$

Nº	Tempª medida probeta mV	Corr. °C	Tempª probeta °C	Caída de potencial p. patrón mV	Caída de potencial p. patrón mV	Resistencia Ω	Resistividad $\mu\Omega.\text{cm.}$
1	25			261,12	0,0298		
				261,28	0,0296		
				261,44	0,0296		
				261,59	0,0293		
				261,33	0,0292		
				261,48	0,0294		
				261,59	0,0292		
				261,71	0,0297		
	Resumen						
				261,44	0,0295	112,8	18,8

REFERENCIAS

Referencias

- 1.- Carniglia, S.C., "Report of Symposium on Carbides in Nuclear Energy and private discussions at Harwell", Diciembre 6, 1963. Comunicación personal.
- 2.- Mallet, M.W., Gerds, A.F. y Vaughan, D.A., "Uranium Sesquicarbide", J. Electrochem. Soc., 98, 505-509 (1951); Ceram. Abstr., 1952, Junio p. 120 e.
- 3.- Taylor, R.E., y Morreale, J., "Thermal Conductivity of Titanium Carbide, Zirconium Carbide and Titanium Nitride at High Temperatures", J.Am. Ceram.Soc. 47, 69-72, (1964).
- 4.- Mirkovich, V.V. "A comparative method and choice of standars for thermal conductivity determinations". Proceedings of the 3rd Conference on Thermal Conductivity, Gatlimburg, USA, (1963), p. 342.
- 5.- Powell, R.W. "Correlation of the Thermal and Elec - trical Conductivity of Metals, Alloys and Compounds", Proceedings of the 3rd Conference on Thermal Conductivity, Gatlimburg, USA, (1963), p. 79.
- 6.- Vasilos, T. y Kingery, W.D. "Thermal Conductivity: XI, Conductivity of Some Refractory Carbides and Nitrides", J.Am.Ceram.Soc. 37, (9), 409-414, (1954).

- 7.- Vasilos, T., "The Thermal Conductivity of Refractory Nitrides and Carbides at Elevated Temperatures", - thesis M.I.T., USA. Septiembre 21, 1953.
- 8.- Secrest, A.C., "Preparation and Properties of Uranium Monocarbide" BMI-1309 (Enero 1959)
- 9.- Rough, F.A. y Chubb W., "Progress on the Development of Uranium Monocarbide Type Fuels", BMI-1554 (Noviembre 1961).
- 10.- Kalish, H.S., y Crane, J., "Fuel Cycle Development Program", UNC-5033 (Agosto 1962).
- 11.- Tripler, A.B., Snyder, M.J., y Duckworth, W.H., - "Further Studies of Sintered Refractory Uranium -- Compound" BMI-1313 (1959).
- 12.- Meerson G.A. y co., "Uranium Monocarbide" Atomnaya Energiya, 9,5, 387 (Noviembre 1960).
- 13.- "Fuel Cycle Development Program" NYO-2695 (Noviembre 22, 1961).
- 14.- Chubb, W. y Dickerson, R.F., "Properties of Uranium Carbide", Ceramic Bulletin, 41, 9, 564 (1962).
- 15.- Mallet, M.W. Gerds, A.F. y Nelson, H.R. "Uranium - Carbon System", J. Electrochem. Soc., 99, 197-204 - (1952).

- 16.- Wilson, W.B., "High-temperature X-ray Diffraction - Investigation of the Uranium-Carbon System", J. Am. Ceram. Soc. 43, (2), 77-81 (1960).

- 17.- Imoto, S. y co., "Studies on Uranium Dicarbide and Sesquicarbide", Symposium on Carbides in Nuclear Energy, Harwell, Noviembre 5-7, 1963. Trabajo A-10.

- 18.- Norreys, J.J. Wheeler, M.J. y Gillen, E., "The - preparation and some properties of uranium sesqui -- carbide", Symposium on Carbides in Nuclear Energy , Harwell, Noviembre 5-7, 1963. Trabajo A-3.

- 19.- Bowman, M.W., "Uranium Carbide" Chapter IV, TID - 7666. Minutes of Ceramic Fuels Meeting. Bruselas 3-5 Octubre 1962, EUR/C/4936/62.

- 20.- Friederich, E. y Sittig, L., "Herstellung und - Eigenschaften von Nitriden", Z. anorg. u. allg.Chem. 143, 293-320, (1925).

- 21.- Agte, G. y Moers, K. "Methoden fur Reindarstellung hoch Schmelzender Carbide, Nitride und Boride und Beschreibung einiger ihrer Eigenschaften", Z.anorg. u. allg. Chem. 198, 233-275, (1931).

- 22.- Clausen, P. "Uber den elektrischen Widerstand des Titan und Zircon-nitrides und seinen neuen Wider-- stand-effekt", Z. anorg. u. allg.Chem.208, 401-419 (1932).

- 23.- Becker, K. Hochsmelzende Harstoffe, Verlag Chemie, Berlin, (1935).
- 24.- L'vov, S.N., Nemchenko, V.F., y Samsonov, G.V., "Thermal Conductivity of High-Melting Borides, Carbides and Nitrides", Poroshkaya Metallurgiya, (6) (70-74), (1961). UKSSR Academy of Sci.
- 25.- Franch, J. y Kingery, W. D., "Thermal Conductivity IX, Experimental Investigation of Effect on Thermal Conductivity", J.Am.Ceram.Soc. 37, (2), 99-107, (1954).
- 26.- Taylor R.E., "Thermal Conductivity of Titanium Carbide at High Temperatures", J.Am.Ceram.Soc. 44 (10) 525 (1961).
- 27.- Rasor, N.S. y McClelland J.M., "Thermal Property Measurements at Very High Temperatures", Rev.Sci. Inst., 31 (6) 595-604 (1960); Ceram.Abst., 1960, Noviembre, p. 265 c.
- 28.- Hoch, M. y Vardi, J., "Thermal Conductivity of TiC", J.Am.Ceram.Soc. 46, (5), 245 (1963).
- 29.- Hoch, D.A. y colaboradores, "New Method for Determination of Thermal Conductivity Between 1000 and 3000 °C", Progress in International Research on Thermodynamic and Transport Properties. Second Symposium on Thermophysical and Transport Properties. Princenton N.J. (USA) Enero 24-26, (1962).

- 30.- Laubitz, M.J., "On the series comparator methods of measuring thermal conductivity". Proceedings of the Black Hills Summer Conference on Transport Phenomena, South Dakota School of Mines and Technology, pp. 8-23, August 21-23 (1962).
- 31.- Frankl, J., and Kingery, W.D., "Apparatus for Determining Thermal Conductivity by a Comparative Method", J.Am.Ceram.Soc., 37, 80-84 (1954).
- 32.- Taylor, R.E., "Thermal Conductivity of Zirconium Carbide at High Temperatures", J.Am.Ceram.Soc. 45, (7), 353-354 (1962).
- 33.- Taylor, R.E., and Morreale, J., "Thermal Conductivity of Titanium Carbide, Zirconium Carbide, and Titanium Nitride at High Temperatures", J.Am.Ceram.Soc. 47, (2), 69-73 (1964).
- 34.- Bowman, M., Los Alamos Scientific Laboratory. "Data Sheet nº 15 of Uranium Carbide", (Ref. 6), Nuclear Engineering, August (1960).
- 35.- Van Arkel, A.E., y de Boer, J.H., Z.anorg.allg.chem., 148, 347-348 (1925)
- 36.- Campbell, I.E., Powell, C.F., Nowicki, D.H. y Gonser, "The vapor-phase deposition of refractory materials" J.Electrochem. Soc. 96, 318, (1949).

- 37.- Van Arkel, A.E. "Separation of metals from the gas phase", Chem. Weekblad 24, 90-96 (1927).

- 38.- Van Arkel, A.E. "Production of high-melting metals by thermal dissociation of their compounds", Metal-lwirtschaft 13, 511-514 (1934).

- 39.- Skimmer, G.B., Beckett, C.W., y Jonhston, E.L. "II Zirconium, its hidrides oxides, halides, nitrides, carbides", Criogenic Laboratory, The Ohio State Uni-versity. Report NP-4342 (Febrero 1950).

- 40.- Wadekind, E. "Elementary Circonium" Liebigs Ann. 395, 177-180 (1913).

- 41.- Baker, T.W., Spindler, W.E. y Wilkinson, D. "The coefficient of thermal expansion of zirconium nitride". AERE/M/M/143. Harwell; England, January, 1957.

- 42.- Chiotti, P. "Experimental Refractory Bodies of High-melting Nitrides, Carbides, and Uranium Dioxide", 35, (5), 123-130 (1952).

- 43.- Foster, L.S. "The preparation of crucibles from ni-trides". Report AECD-2942 (1945).

- 44.- Blum, A. "Furnaces, supports, and atmospheres for the sintering of some borides, nitrides and silici-des", Planseeberichte für Pulvermetallurgie 10, 72-77 (1962).

- 45.- Van Arkel, A.E. Physica 4, 286, (1924).
- 46.- Becker, K. y Ebert, F., "Die Kristallstruktur einiger binärer Carbide und Nitride", Z. Physik 31, 268 (1925)
- 47.- Duwez, P. y Odell, F., "Phase Relationship in the Binary Systems of Nitrides and Carbides of Zirconium, Columbium Titanium, und Vanadium", J. Electroch. Soc. 97, 299 (1950).
- 48.- Baker, T.W. Acta Cryst. 11, 300, (1958).
- 49.- "Thermophysical Properties of Solid Materials", WADC-58, 476, 59, 111, (August, 1960).
- 50.- Cubb, W. y Dickerson, R.F., "Properties of Uranium Carbides", Ceramic Bulletin, 41, 9, 564, (1962)
- 51.- Powell, R.W. "Second ASME Symposium on Thermophysical Properties" Enero 24-26, 1962, Princeton, New Jersey, USA.
- 52.- Laubitz, M.J., "Thermal and Electrical Properties of ARMCO Iron at High Temperatures" Can. Journal Phys., 38, (7), 887-907 (1960).
- 53.- Parker, W.J., Jenkins, R.I., Butler, C.P. y Abott, G.L., "Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity", J. Appl. Phys. 32, 1679-1684 (1961).

- 54.- Sidles, P.H. y Danielson, G.C., "Dynamic Methods for Determining Thermal Conductivity", Conference on Thermal Conductivity Methods, pp. 229-239, Octubre 26-28, 1961. Battelle Memorial Institute, Columbus, Ohio, USA.
- 55.- Coughlin, J.P. y King, E.G., "High Temperature Heat Contents of some Zirconium-Containing Substances," J.Am.Chem.Soc. 72, 2262-65 (1950).
- 56.- Powell, R.W. "Correlation of the thermal and electrical conductivity of metals, alloys, and compounds" pp 79-112, The Third Conference on Thermal Conductivity, October 16-18, 1963, Gatlimburg, USA.
- 57.- Sloman, H.A. "The application of the vacuum fusion method to the determination of oxygen, hydrogen, and nitrogen content of non-ferrous metals" J. Inst. Metals, 71, 391, (1945).
- 58.- Peierls, R. "Zur Kinetischen Theorie der Wärmeleitung in Kristallen" Ann. Phys. 5, 3, 1055-1101, (1929).
- 59.- Carslaw, H.S., y Jaeger, J.C., Conduction of heat in solids Oxford University Press, 2nd. ed., New York, (1959).
- 60.- Klemens, P.G. "Thermal Conductivity and Lattice Vibrational Modes" pp. 82, Solid State Physics, vol. VII, Academic Press, New York, (1958).

- 61.- Ziman, J.M. *Electrons and Phonons. The Theory of Transport Phenomena in Solids.* pp 323, Oxford University Press. London (1960).